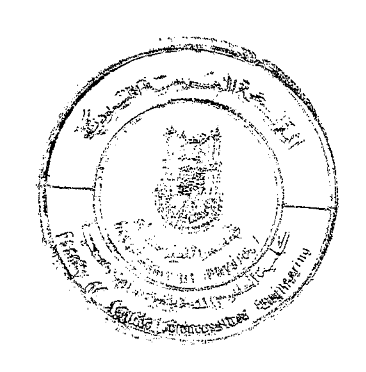


المملكة العربية السعودية
وزارة التعليم العالى
جامعة أم القرى
كلية التربية
قسم الفيزياء

التعرف على التركيب البلورى لكبريتيدات الزنك والكادميوم بواسطة الأشعة السينية

حلقـــة بحث

إشـــراف

الأستاذ الدكتور / ســـامى المنهراوى



إعـــداد

الطالب / محمود السيد أحمد جمعـــة

١٤٠٢ - ١٤٠٣هـ



قال الله تعالى فى كتابه العزيــــز

" "وقل رب زدنى علمـــــا " "   (طه : ١١٤)

أنظروا ماذا فى السموات والارض"   (يونس : ١٠٢)

هد الله أنه لا اله الاهو والملا ئكة واولوا العلم قائما بالقسط لا اله الا هـــــو

العزيز الحكيم "   (آل عمران : ١٨)

" يرفع الله الذين آمنوا منكم والذين أوتوا العلم درجـــات والله بما تعلمـــــون

خبير "   (المجادلة : ١١)

انما يخشى الله من عباده العلماء ان الله عزيز غفـــــور "   (فاطر : ٢٨)

بسم الله الرحمن الرحيم

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على أشرف المرسلين ، وبعد :

فيسرنى أن أتقدم بخالص شكرى وتقديرى واحترامى لسعادة الاستاذ الدكتور/سامى المنهراوى لاشرافه على هذا البحث واعطائه الكثير من وقته وراحته .

كما أتقدم بشكرى الخالص لسعادة الدكتور/ غالى غازى البركاتى رئيس قسم الفيزياء لاهتمامه وتشجيعه .

كما أتقدم أيضا بالشكر الجزيل لكل من ساعد فى هذا البحث حتى يخرج على صورته الحالية .

وأخيرا أدعو الله للجميع بدوام الصحة والتوفيق وأن يجزيهم عنى خير الجزاء .

الفهـــرس

صفحـــة

" الملخـــــــــص "

أجريت قياسات الحيود السينى على مساحيق من كبريتيدات الزنك والكادميوم المنشطة بشائب الفضة بتركيز قدره ١٠ر٪ بهدف التعرف على التركيب البلورى لها ومدى تأثيره بتغير نسبة تركيز (زكب : كادكب) فى الشبكة البلورية • وتتميز المواد المستخدمة بخاصيتها الاضائية وأهميتها الصناعية من حيث أستخدامها فى أغراض شتى من أهمها صناعة شاشات التليفزيون والاوسيلوسكوب والرادار • وقد ظل تركيز شائب الفضة ثابتا فى جميع العينات لكن زادت نسبة تركيز (زكب : كادكب) تدريجيا من (١٠٠٪ : صفر٪) الى (صفر ٪ : ١٠٠ ٪) •

تُكون مساحيق هذه المواد سلسلة متصلة من المحاليل الجامدة ذات تركيب بلورى من النوع السداسى وذلك فى جميع الحالات التى يدخل فيها كبريتيد الكادميوم فى الشبكة البلورية العائلة ويظل التركيب سداسيا دون تغيير مهما ازدادت نسبة تركيز كبريتيد الكادميوم فى المادة الجامدة • ونظرا لان نصف قطر أيون الزنك مختلف عن نظيره لايون الكادميوم كما وأن العنصرين ينتميان الى نفس المجموعة فى الجدول الدورى للعناصر لذلك تعتبر مساحيقهما من المحاليل الجامدة التعويضيـــــة •

وقد لوحظ وجود خطوط حيود سينى حادة فى نماذج الحيود المقاسة عمليا لجميع المواد المستخدمة مما يشير الى أن هذه المواد على درجة عالية من التبلور وهذا مهم للغاية من وجهة نظر الظاهرة الإضائية حيث أنه من المعروف عمليا أن الإضائية لاتنبعث بكفاءة عالية من المادة المتبلورة عند اثارتها بالجسيمات المشحونة أو الفوتونات الا اذا كانت درجة تبلورها عالية •

وقد حسبت قيم ثوابت الشبكة البلورية (a ، c) لجميع العينات وتمـت دراسة تغير قيمها مع تغير نسبة تركيز (زكب : كادكب) فى المحلول الجامد ووجـد أنها تتبع قانون فيجارد بمعنى أن تركيبها البلورى السداسى يظل ثابتا دون تغير عندما تزداد نسبة تركيز كبريتيد الكادميوم فى العينة بينما تزداد قيمة متوسط المسافات بيـن الذرات خطيا مع زيادة التركيـز ٠

وأخيرا فقد تبين من نماذج الحيود عدم وجود أية تأثيرات تذكر لشائب الفضـة عليها والذى يعمل كمنشط لظاهرة الإضائية فى المواد المستخدمة حيث أن ثوابت الشبكـة البلورية للعينات الحالية لم تختلف عن ثوابت الشبكة البلورية فى كبريتيدات الزنك والكادميوم المنشطة ذاتيا والتى لاتحتوى على أية شوائب منشطة مما يثبت أن ذرات المنشط تحتـل بصورة غالبة مواقع بينية داخل المادة دون وجود روابط بينها وبين الذرات المنتظمـة فى شبكة البلورة العائلة ٠

" " الفصل الاول " "

" الاشعة السينية وحيودها "

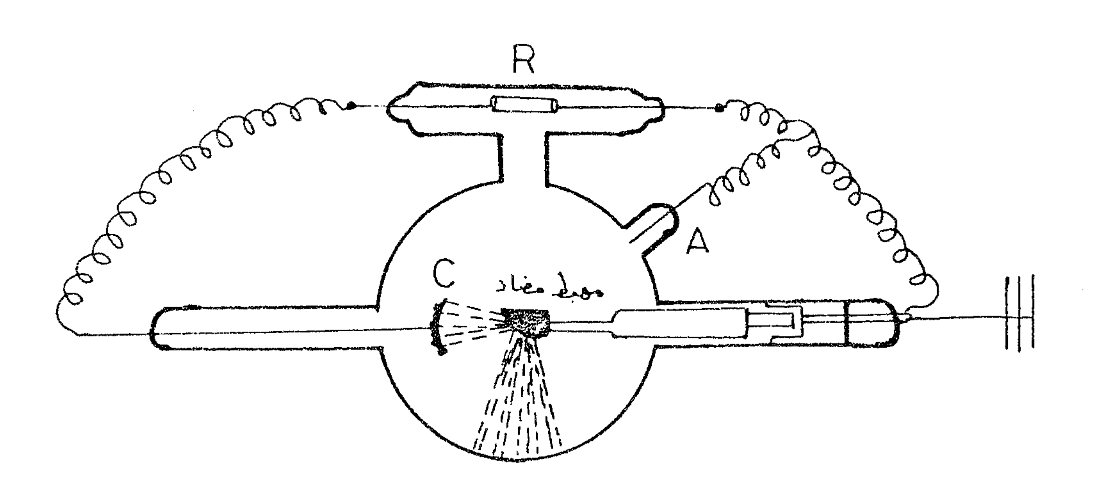
لعل اكتشاف الاشعة السينية فى نهاية القرن الماضى قد جذب انتباه عامة الناس أكثر من أى أكتشاف آخر على يد انسان • فلقد أثار اهتمام الناس قدرة هذه الاشعة على الرؤية من خلال المواد المعتمة للضوء العادى لدرجة جعلتهم يخشون أن يظهر بفضلها المرتدون لملابسهم عراة أمامها • ولدى أختفاء هذه التأملات بدأ تقدير الناس للاشعة السينية ولفائدتها فى جبر العظام المكسورة وسخرت الاشعة السينية بسرعة لهذا الغرض • ثم عرف الكثير بعد ذلك عن خصائصها وتفاعلاتها مع المادة وطرق الكشف عنها والوقاية من أخطارها فاتسع تبعا لذلك مجال استخدامها فى أغراض شتى سواء فى البحث العلمى أو التشخيص والعلاج الاشعاعين أو التطبيقات الصناعية فى الكشف عن المواد وأختبارها •

(١ ـ ١) توليد الاشعة السينية :

تكونت أنبوبة الاشعة السينية أول ماعرفت من التركيب الموضح فى شكل (١ ـ ١) وهو عبارة عن انتفاخ زجاجى مفرغ تماما من الهواء ومثبت بداخله مهبط مقعر (C) من الالومنيوم يعمل على تركيز أشعة المهبط على مهبط آخر مضاد ومقابل له مصنوع من التنجستون يعرف بالهدف ويميل بزاوية مقدارها ٤٥ درجة على مسار أشعة المهبط الساقطة عليه •

أما المصعد (A) فهو عبارة عن قضيب من الالومنيوم موصل بالهدف من خارج الانبوبة وظيفته الاساسية هى العمل على ثبات واستقرار عملية توليد الاشعة السينية •

ونظرا لان أشعة المهبط تحدث تسخينا هائلا فى الهدف عند سقوطها عليه فقد كان ضروريا أن يبرد المصعد بالماء أو الهواء حتى لاينصهر من الحرارة الشديدة الناتجة من



شكــل (١ ــ ١)

الانبوبة البدائية لتوليــد الاشعة السينيـــــــــــة •

القذف الالكترونى عليـــــــه •

تعمل الانبوبه بواسطة فرق جهد مسلط عليها تم توليده من ملف حث وتتراوح قيمتـــه مابين ألف ومائه ألف فولت • وعند استخدام جهود منخفضة ،فان الاشعة السينية المتولدة تكون بدورها صغيرة الطاقة نسبيا ، واذا ما اريد الحصول على أشعة ذات طاقات أعلـــى لزم أستخدام جهود عاليـة لتشغيل الانبوبـــة •

فعند تشغيل هذه الانبوبه بصفة مستمرة لفترة زمنية طويلة متصلة يلاحظ أن الضغـــط بداخلها يبدأ فى التناقص التدريجى مما يتسبب فى حالات الجهود العالية فى حدوث ظاهـرة التفريغ الكهربى المعتادة حيث يمر الشرر الكهربائى بين المصعد والمهبط داخل الانبوبـــة وللتغلب على هذا العيب زودت الانبوبه بقضيب من الباليديوم يتم تسخينه بواسطة مصبـــاح بنزن فيمتص القضيب بعض غاز الهيدروجين من اللهب ويتسرب الغاز بدوره الى داخـــل الانبوبة فيرفع الضغط بداخلها وفى بعض الحالات الاخرى زودت الانبوبة الرئيسية بأنبوبـــة أخرى جانبيـة (R) تحتوى على مادة الاسبستوس المسامى فاذا ما انخفض الضغـــط أثناء التشغيل الى الحد الذى تحدث معه ظاهرة التفريغ الكهربى تم تسخين الاسبستـــوس فيتسرب الغاز منه الى الانبوبه الرئيسية ليرتفع الضغط مرة أخرى بداخلهـــا •

وبزيادة فرق الجهد الموصل بين طرفى أنبوبة الاشعية السينية تزداد تبعا لذلك عـــدد الالكترونات التى تقذف الهدف ويؤدى ذلك الى زيادة ملحوظه فى فيض الاشعة السينيـــة المتولدة كما تؤدى زيادة فرق الجهد أيضا الى زيادة مناظرة فى سرعة الالكترونات المنطلقـة نحو الهدف أى الى زيادة فى طاقة حركتها ويتولد عن هذا أشعة سينية ذات أطوال موجيـــة أقصر من تلك التى تتولد فى حالات الجهود المنخفضـة ، بمعنى اننا نحصل على أشعـــة سينية أكثر نفاذية وأعمق اختراقا للمواد • أى أن قوة الاختراق لهذه الاشعة تعتمد اعتمادا

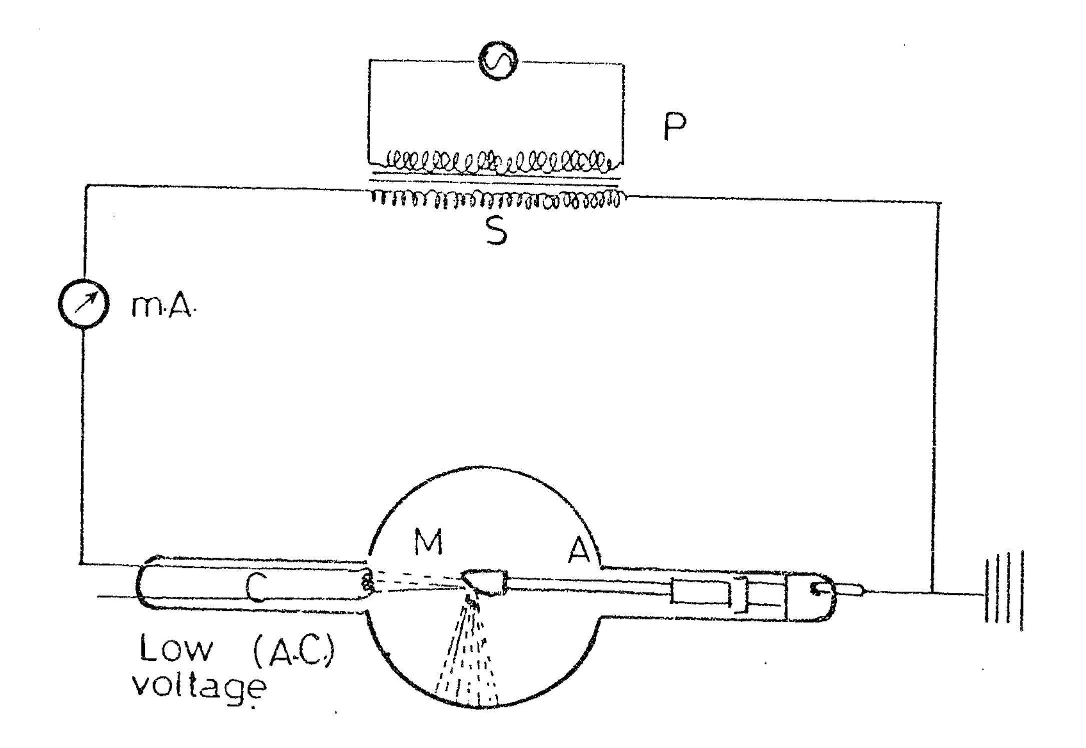
كليا على فرق الجهد المستخدم فى التشغيل وتتغير بتغيره •

وفى هذه الانسابيب القديمة لم يكن بالامكان التحكم فى فيض الاشعة المتولدة أو قـــوة نفاذيتها كلاعلى حدة فى نفس الوقت ولكى يتم هذا كان من الضرورى ادخال بعـــض التعديلات على هذه الانابيب فيما أصبح يعرف لدينا الان بأنابيب الاشعة السينيـــة الحديثـــة •

تعرف أنبوبه الاشعة السينيـــة الحديثة بأنبوبة كوليدج (Coolidge Tube) — نسبة الى أول من أدخل التعديلات اللازمة على الانبوبه القديمة وتستخدم حاليا وعلـــى نطاق واسع فى أغراض متنوعة من أهمها المجالات الطبية فى التشخيص والعلاج ويوضح الشكـل رقم (١ ـ٢) تركيب هذه الانبوبه حيث يتكون المهبط من فتيل من التنجستون يتم تسخينه بواسطة تيار كهربائى فتنطلق من المهبط أعداد كبيرة من الالكترونات فى أتجاه الهـــدف (A) وتعرف هذه الالكترونات بالايونات الحرارية (Thermions) •

وتعتمد سرعة هذه الالكترونات المنطلقة أعتمادا كليا على فرق الجهد المستخدم مابيـن A ، C • ويحاط المهبط بغلاف من المولبيدينيوم M ذى جهد سالب بالنسبـــة لدائرة الفتيل يعمل على تركيز أشعة المهبط فى بقعة صغيرة من الهدف (A) واذا لـــم لم يوجد هذا الغلاف فمن المتوقع أن تتشتت الالكترونات فى جميع الاتجاهات ولن يصـــل الى الهدف سوى جزء ضئيل منها • وتفرغ الانبوبة عادة من الهواء الى درجة لاتسمح بحدوث ظواهر التفريغ الكهربى داخلها فى حالة الضغط المنخفض أو تأين الغاز الموجود بهـــا فى حالات الضغوط المرتفعة نتيجة لتصادم الالكترونات بجزئيات الهواء فى فراغ الانبوبـــة •

ويشترط فى الهدف المستخدم فى أنبوبة كوليدج أربعة شروط لكى يكون صالحا للاستخدام كهدف وهـــى :



شكل (١ ـ ٢)

الانبوبة الحديثة لتوليد الاشعة السينية •

(أ) أن يكون وزنه الذرى عاليا حتى تتولد أشعة سينية ذات نفاذية كبيرة •

(ب) أن تكون درجة انصهاره عاليه لكى يتحمل فعل الحرارة الشديدة التى تنشأ فيه نتيجة لتصادم الالكترونات معه حيث تتحول معظم طاقاتها الى حرارة تتوزع فى الهدف بينما يستغل جزء ضئيل منها فى عملية توليد الاشعة السينية •

(جـ) أن يكون الهدف موصلا جيدا للحرارة الى درجة تسمح له بالتخلص من الحرارة المتولدة فيه بتبريده بالماء أو بالهواء •

(د) أن يكون له ضغط بخار منخفض عند درجات الحرارة العالية وقد ثبتت صلاحية معادن التنتالوم والبلاتين والتنجستون كأهداف داخل هذه الانابيب نظرا لتوافر معظم الشروط السابقة فيها لكن من الثابت أن التنجستون أفضلها فى استيفائه لكل الشروط المطلوبة ولذلك يستخدم حاليا على نطاق واسع فى معظم أنابيب الاشعة السينية الحديثة ، وفى هذه الحالة تثبت كتلة كبيرة نسبيا من هذا المعدن على قضيب نحاس سميك بحيث يميل وجه الهدف المقابل للشعاع الالكترونى الساقط عليه بزاوية مقدارها ٤٥ درجة ويمكن التخلص من الحرارة المتولدة فيه بواسطة تبريده بالماء •

وقد تبين أيضا أنه عندما يزداد فرق الجهد المستخدم بين المهبط والهدف تتزايد تبعا لذلك سرعات الالكترونات المنطلقة نحو الهدف مكتسبة بذلك طاقات عاليه ، ونتيجة لهذا تتولد أشعة سينية ذات قوة أختراق كبيرة • لهذا فقد أصبح بالامكان فى الانبوبة الحديثة أن نتحكم فى جودة (quality) الاشعة السينية المتولدة عن طريق التحكم المباشر فى جهد الانبوبة •

ونظرا لان عدد الالكترونات المنبعثة من الفتيل يتناسب طرديا مع درجة حرارتـــــه وهذه الاخيرة يمكننا التحكم فيها بواسطـــــة التيار الكهربى المار فى دائرة الفتيـــــل لذلك أصبح ممكنا أن نتحكم فى فيض الاشعة السينيـــة المتولدة بتغيير تيار الفتيـــل •

لهذا كله تمتاز الانبوبه الحديثة عن مثيلتها القديمة من حيث امكانيـــة التحكـــم فى كل من فيض الاشعة السينية ودرجة جودتها (قوة نفاذيتها) كلا على حده فى نفـــس الوقت وهو مالم يكن ممكنا فى أنابيب الاشعة السينية القديمــــة •

(١ ـ ٢) خواص الاشعة السينية :

للاشعة السينية خواص متعددة يمكن تلخيصها فى تسع نقاط رئيسية كما يلى :

١) لاتنحرف هذه الاشعة عند مرورها فى مجال مغناطيسى أو كهربى ، وهى خاصية تميزها عن أشعة المهبط وتشير الى أن الاشعة السينية ليست جسميات مشحونه وانما هى اشعاع كهرومغناطيسى •

٢) لهذه الاشعة قوة نفاذية عالية اذا يمكنها أختراق العديد من المواد الصلبة التى لاينفذ منها الضوء العادى مثل الخشب والانسجة الحيوية والشرائح المعدنية الرقيقة • وتعتبر هذه الخاصية بشكل عام من أهم مايميز الاشعة السينية • ويتوقف سمك ما تخترقه الاشعة السينية من أى مادة على كثافتها فتزداد نفاذية الاشعة كلما صغر الوزن الذرى للمادة • وعلى ذلك فان رقائق الالومنيوم أكثر شفافية للاشعة السينية من رقائق الرصاص المساوية لها فى السمك • وتتناقص شدة الاشعة السينية بعد أختراقها لسمك معين (dx) من المادة وفقا للمعادلة

$$\frac{dI}{I} = -\mu\, dx \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

حيث (dI) هو مقدار النقص فى شدة الاشعة (I) نتيجة أختراقها للسمك (dx) أما المقدار (μ) فيسمى معامل الامتصاص الخطى • وتدل الاشارة السالبة على أن زيادة السمك يصاحبه دائما نقص فى شدة الاشعة •

وبتكامل المعادلة السابقة نحصل على :

$$I = I_o e^{-\mu x} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

ويمكننا كتابة هذه المعادلة بدلالة معامل الامتصاص الكتلى لتأخذ الصورة :

$$I = I_o \; e^{-\mu_m (\rho x)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

حيث μ_m هو معامل الامتصاص الكتلى ويساوى معامل الامتصاص الخطى (μ) مقسوما على كثافة المادة (ρ) ، وهو ثابت للعنصر الواحد ويعبر عن جزء شدة الاشعة السينية الذى يمتصه جرام واحد من العنصر من اشعاع مقطعة وحدة المساحات بينما يتوقف معامل الامتصاص الخطى على كيفية رص ذرات العنصر فى المادة التى تخترقها الاشعة .

٣) يمكن لهذه الاشعة أحداث الظاهرة الفلوريسية فى عدد كبير من المواد المتفلورة مثل كبريتيد الزنك أو الكادميوم .

٤) لها تأثير قوى على الالواح الفوتوغرافية والافلام الحساسة وهى فى ذلك أقوى تأثيرا من الضوء العادى .

٥) لها قدرة على تأيين الغازات التى تمر فيها ، كما أن بأمكانها تحرير الالكترونات من بعض المعادن عند سقوطها عليها فيما يعرف بالتأثير الكهروضوئى (Photoelectric) .

٦) تنتشر الاشعة السينية فى الفراغ فى خطوط مستقيمة وبسرعة الضوء ، أى بسرعة مقدارها ٣ x ١٠^٨ متر / ثانية .

٧) تتكون ــ مثل الضوء ــ من موجات كهرومغناطيسية لكن أطوالها الموجية قصيرة جدا ، كما أنها تتبع نفس قوانين الانعكاس والانكسار والتداخل والحيود والاستقطاب التى يتبعها الضوء المرئى وقد ثبت كل ذلك عمليا ، وسوف نتعرض لظاهرة الحيود بالتفصيل فيما بعد لاهميتها فى حلقة البحث الحالى .

٨) للا شعة السينية تأثير مدمر على الانسجة الحيوية ، فعندما يتعرض الانسان لجرعات كبيرة منها يلاحظ أحمرار الجلد والتهابه فى الحال • واذا ما أستمر التعرض لجرعات تفوق القيم المسموح بها دوليا فان مثل هذا التعرض يتسبب فى الاصابة بالاورام الخبيثة كسرطان الدم ، كما ينتج عن ذلك أيضا قصر فى فترة حياته ، وقد تصيبه بآثار وراثية خطيرة تنتقل منه الى أجياله المقبلة •

٩) عندما تسقط الاشعة السينية على مادة ما تتولد داخل هذه المادة عدة ظواهر فيزيائية معقدة الى حد ما ينتج عنها مايعرف بالاشعاعات الثانوية والتى تتكون من ثلاثة أنواع هى :

أ — **الاشعة السينية المستطارة** : ولها نفس طبيعة الاشعة السينية الاولية الساقطة على المادة المتسببة فى حدوث ظاهرة الاستطارة كما أن لها نفس الطول الموجى للاشعة الاولية • ومن الجدير بالذكر أن خصائص الاشعة الثانوية المستطارة لاتعتمد على طبيعة المادة التى حدثت فيها ظاهرة الاستطارة •

ب — **الاشعاعات الجسيمية** : والتى تتكون أساسا من الالكترونات الناتجة من الظاهرة الكهروضوئية ولا تعتمد خواص هذه الجسيمات على طبيعة المادة التى حدثت فيها ظاهرة الاستطارة ولكنها تعتمد بالدرجة الاولى على جودة الاشعة السينية وقوة نفاذيتها •

جـ — **الاشعة السينية المميزة** : وأطوال موجاتها اما مساوية أو أقصر من الطول الموجى للاشعة السينية الاولية وهى مميزة للمادة التى سقطت عليها الاشعة السينية الاولية ولا يعتمد الطول الموجى للاشعة

المميزة الصادرة من مواد ذات أوزان ذرية عالية تكون أقصر من ميثلا تها المتولـــدة في مواد ذات أوزان ذرية أقل بمعنى أنها تكون أشد نفاذية واختراقا في الحالـــة الاولى عنها في الحالة الثانية وتعطى كل مادة في العادة مجموعات معينة من هـــذه الاشعة المميزة تتكون من سلسلة أو أكثر يرمز لها بالحروف K ، L ، M ••• الخ

كما نجد أن الاطوال الموجية للاشعة المميزة داخل نفس مجموعــة K •• مثلا في حالة عنصر ذى وزن ذرى عال تكون أقل من مثيلا تها لنفس المجموعة " K " للعناصر ذات الاوزان الذريـــة الاصغـــــر•

(١ ـ ٣) ـ حيود الأشعة السينية :

فى عام ١٩١٢ تمكن وليم براج من ابتكار طريقة جديدة لدراسة حيود الاشعة السينية وبدلا من أن يلاحظ أثر مرور الاشعة السينية خلال بلورة ما فقد نظر فى كيفية استطارة هذه الاشعة من قبل الذرات المصطفة داخل البلورة • وعند سقوط موجات الاشعة السينية على سطح بلورة ما فان كل ذرة داخلها تصبح مصدرا لاشعة سينية مستطارة أى مركزا لمويجات مستثارة وبصورة عامة تتداخل هذه الموجات تداخلا هداما لانها تسقط على بعضها البعض بصورة عشوائية ويمكن لهذه المويجات أن تجتمع بحيث تقوى بعضها بعضا اذا تحقق شرطان :

أولا : أن تتداخل جميع الموجات تداخلا هداما الا فى الاتجاه العمودى على سطح البللورة والواقع فى المستوى الحاوى للاشعة السينية الساقطة عليهما وأن تصنع الاشعة السينية المنعكسة (المرتدة) زاوية مع سطح البللورة تساوى الزاوية التى تصنعها معه الاشعة السينية الساقطة ، وهذا هو نفسه شرط أنعكاس أشعة الضوء العادى والذى ينص على تساوى زاوية السقوط مع زاوية الانعكاس لكن ظاهرة الحيود تختلف عن ظاهرة الانعكاس فى ثلاثة نقاط رئيسية :

١) يتكون شعاع الحيود فى بلورة ما من الاشعة المستطارة بواسطة جميع ذرات البلورة التى تقع فى مسار الاشعة الساقطة بينما يحدث أنعكاس الضوء المرئى من طبقة سطحية رقيقة فقط•

٢) ينعكس الضوء المرئى عند سقوطه بأى زاوية ، بينما نجد أن حيود الاشعة السينية ـ أحادية الطول الموجى لايحدث الا عند زوايا سقوط معينة يتحقق عندها قانون براج •

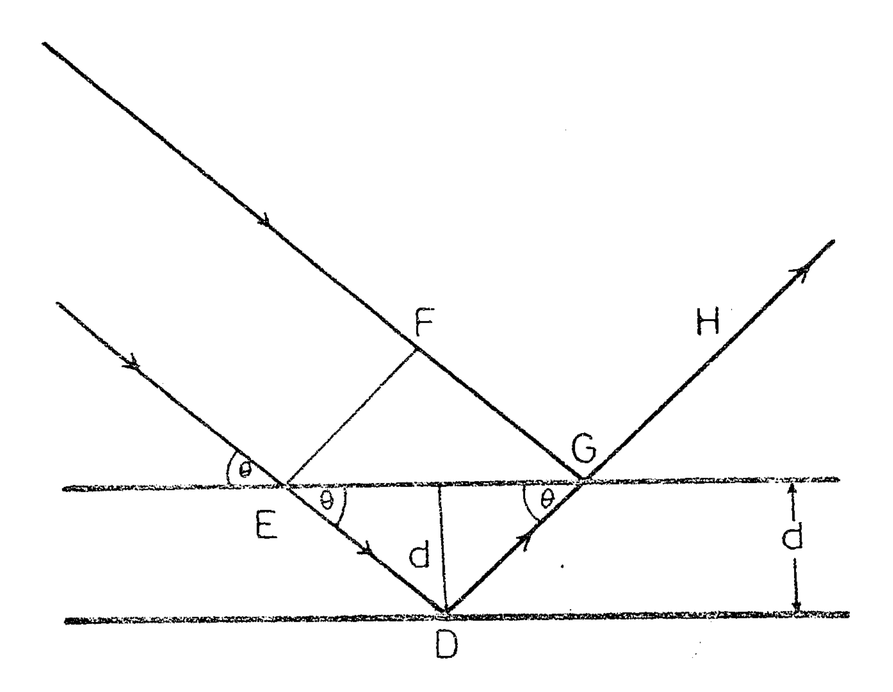
٣) اذا سقط الضوء المرئى على مرآة جيدة خالية من العيوب فانه ينعكس بكفاءة قد تصل الى ١٠٠٪ بينما نجد أن شدة الشعاع السينى بعد حيوده تقل كثيرا عن شدة الشعاع السينى قبل سقوطه على البلورة .

وبالرغم من هذه الاختلافات الاساسية بين الحيود والانعكاس فمازال استخدام تعبيرات مثل " المستويات العاكسة " و " الاشعة المنعكسة " شائعة فى وصف ظاهرة الحيود علما بأن المقصود بالفعل هو " مستويات الحيود " و " الاشعة المبعثرة أو المستطارة " .

وبالرغم من أن هذه التسميات الشائعة غير صحيحة علميا ـ الا اننا سوف نستخدمها فى حلقة البحث الحالية أسوة بالاخرين .

ثانيا : أما الشرط الثانى اللازم تحقيقه فهو أن تتداخل الانعكاسات على الطبقات المتتالية فى البلورة تداخلا بناءا وهو شرط يفرض قيودا على أطوال الموجات السينية التى يمكن لها أن تنعكس على بلورة يفصل بين طبقاتها بعد مقداره (d) .

يبين الشكل (١ ـ ٣) سلسلة من ثلاث طبقات (مستويات) لبلورة حيث تسقط موجة الاشعة السينية من اليسار من أعلى وبحيث يصنع صدر الموجة (ef) مع سطح البلورة زاوية (θ) عند " E " وطبقا للشرط الاول فان شعاع الاشعة السينية اذا أتيح له أن ينعكس فانه يجب أن ينعكس بأتجاه اليمين والى أعلى بحيث يصنع زاوية " θ " مع السطح يمثل (CD) فى الشكل الاشعة السينية المنعكسة عند المستوى (A) . يلاحظ أن الاشعة المنعكسة على الطبقات (المستويات) الداخلية سوف تقطع مسافة أكبر من تلك التى تقطعها الاشعة السينية المنعكسة على المستوى الاول أو الطبقة الاولى وعند النقطة (G) اذا كان الموجات المنعكسة



شكــل (١ ــ ٣)

حيود الاشعة السينيـــة فى الطبقات البلورية كما تصورها بــــــراج

من المستويات الذرية متماثلة فى الطور فانها ستقوى بعضها بعضا أما اذا كانت أطوارها متضادة (متعاكسة) فانها ستلاشى تأثير بعضها بعضا ولن نحصل فى هذه الحالة على شعاع سينى منعكس •

ولكى تقوى الانعكاسات التى تحدث على المستوى الثانى (الطبقة الثانية) تلك الانعكاسات الحادثة على المستوى الذى فوقها والمستويات التى تحتها ـ أى لكى يكون التداخل بناءا ـ فانه يجب أن تساوى هذه المسافات الاضافية أضعافا صحيحة من طول موجة الاشعة السينية •

بمعنى أن فرق المسار بين الموجتين المنعكستين من أى مستويين بلوريين يجب أن يكون مضاعفا صحيحا للطول الموجى (λ) أى مساويا للمقدار ($n\lambda$) حيث n عدد صحيح يعرف برتبة الطيف ويساوى ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ ...... الخ •

واذا مارسمنا (DM) عموديا على المستوى (A) فان (DM) سوف يساوى البعد (d) بين كل مستويين متتاليين ويصبح فرق المسار مساويا للمقدار $[(ED+DG) - FG]$ •

لكن من هندسة الشكل نجد أن :

$$\frac{DM}{ED} = \sin \theta$$

$$\therefore \quad ED = \frac{DM}{\sin \theta} = \frac{d}{\sin \theta}$$

حيث تمثل (d) المسافة الاساسية بين المستويات وتسمى عادة بالفاصل الشبكى الرئيسى • وبالمثل :

$$DG = \frac{d}{\sin \theta}$$

$$EG + DG = \frac{2d}{\sin \theta} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

كذلك :

$$FG = EG \cos\theta$$

$$= (EM + MG)\cos\theta \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

حيث أن :

$$EM = d \cot\theta$$

$$MG = d \cot\theta$$

$$\therefore FG = 2d \cot\theta \,.\, \cos\theta$$

$$= 2d \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

ويمكننا الان كتابة قيمة فرق المسار حيث سيصبح مساويا للمقدار :

$$\frac{2d}{\sin\theta} - \frac{2d\cos^2\theta}{\sin\theta} = \frac{2d}{\sin\theta}(1-\cos^2\theta) = 2d\sin\theta \quad \ldots(4)$$

فاذا كان فرق المسار يساوى أضعافا صحيحة من الطول الموجى بمعنى أن :

$$2\,d\sin\theta = n\lambda \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

فان الاشعة السينية سوف تقوى بعضها بعضا عند G وسنحصل فى هذه الحالة على أقصى شدة لها •

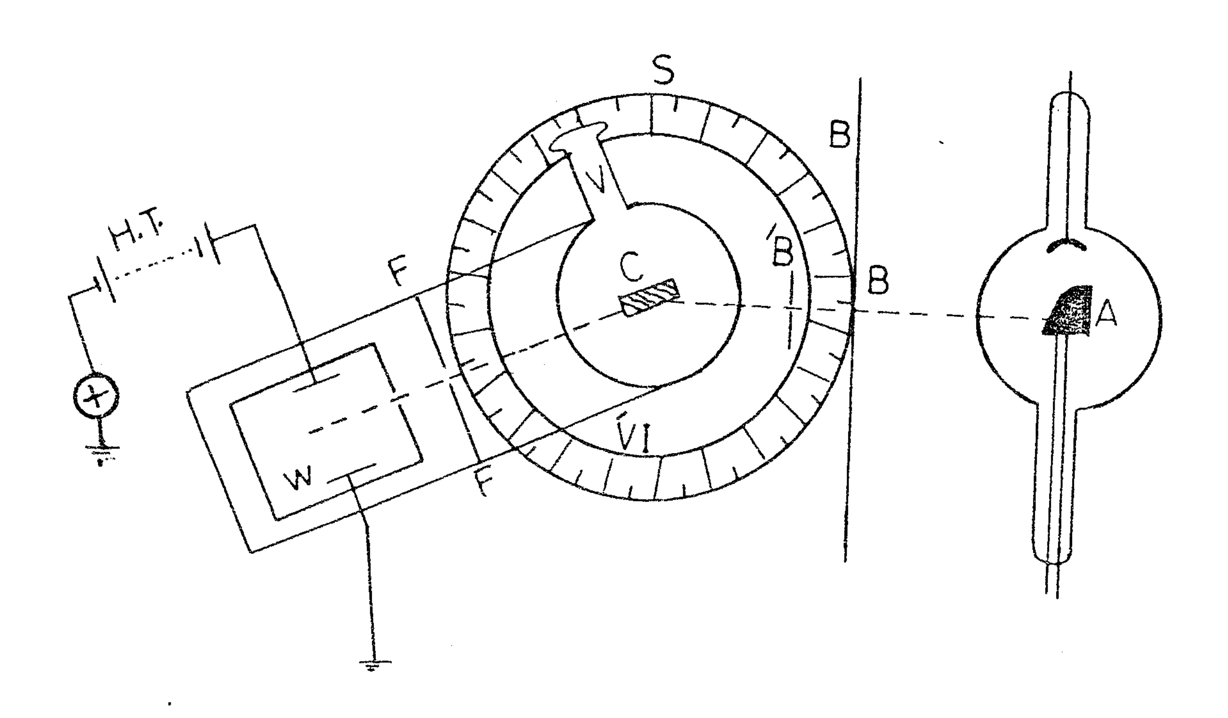
وعند ما تكون رتبة الطيف (n) تساوى الواحد الصحيح فاننا سوف نحصل على الرتبة الاولى له ، أما اذا كانت n = ٢ فاننا نحصل على الرتبة الثانية له وهكذا •

وتشبه ظاهرة الحيود هذه فى عمومها محزوز الحيود الضوئى حيث تعمل المستويات المتوازية المختلفة فى البلورة مثل الخطوط فى محزوز الحيود الضوئى ، ويبدو من المعادلة (٥) أنه اذا كانت (λ) صغيرة جدا بالنسبة للمسافة الفاصلة بين حزوز الشبكة (d) فان زاوية الحيود (θ) يجب أن تكون صغيرة جدا الا اذا كانت رتبة الطيف عالية •

ولما كانت الشدة فى الاطياف ذات المرتبة العالية منخفضة جدا فاننا نرى سبب عـــدم صلاحية المحزوز الضوئى فى كشف حيود الأشعة الضوئية ذات أطوال موجبة (λ) قصيرة وبالتالى فى كشف حيود الاشعة السينية • ولكى يتم التغلب على هذه العقبة كان لابد مـــن صناعة شبكة حيود ذات حزوز متقاربة أكثر بعدة مراتب وهذا يتطلب موادا أفضل لصنـــع المحزوز وأيضا موادا أفضل لصنع الصفيحة المحزوزة ، لكن يحد من ذلك طبيعة المـــادة الحبيبية • لذلك بدا منطقيا أن يكون وراء المظهر الخارجى المنتظم للبلورات ذات الحروف المحددة ومستويات القص الواضحة بنية هندسية مرتبة للذرات فى داخل البللورة بالامكـان أستخدامها كمحزوز حيود للاشعة السينيـــــة •

ولكى نقيس الزاوية θ بين مستويات البللورة وأتجاه سقوط الاشعة السينية فانــــنا نستخدم لذلك مطياف الاشعة السينيـــة والذى يشبه فى عملـــه المطياف الضوئـــى ويبين الشكل (١ ـ ٤) فكرة هذا المطياف والتى تستخدم البلورة كمحزوز حيود ويـــتم تحديد الاشعة السينية الصادرة من الهدف (A) فى أنبوبة توليد الاشعـــــة السينية على هيئة حزمة ضيقة محددة بواسطة الشقين (B) ، (B`) التى يمكن التحكم فيهمـــا وتسقط هذه الاشعة بعد ذلك على البللورة (C) والتى يمكنها أن تدور حول محـــور موازى للشق وعمودى على مستوى الشكل ويقاس موضعها بواسطة ورنية تتحرك علـــى مقياس دائرى S •

ولما كان أنعكاس براج لايحدث الا عندما تكون الزاوية بين الشعاع الساقط والمنعكس تساوى (2θ) فانه بأستطاعة أى كاشف (W) أن يسجل هذه الاشعة فى هذا الاتجـاه فقط بعد مرورها من الشق (F) ويكون الكاشف (W) اما لوحة متغلورة أو فوتوغرافيـــا أو غرفة تأين يتصل مخرجها بالكترومتر وفى هذه الحالة تثبت غرفة التأين على الذراع (D)



شكل (١ ـ ٤)

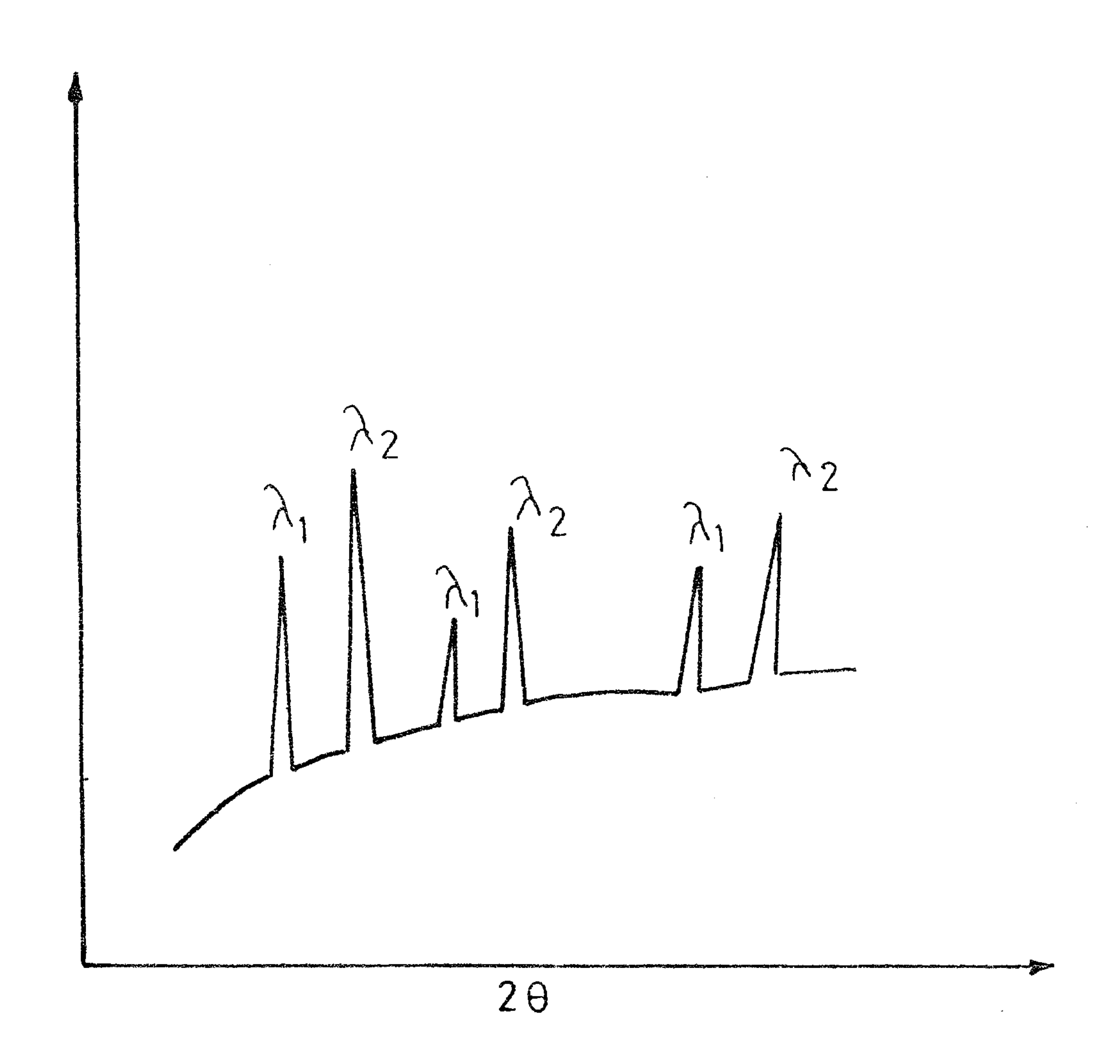
مطياف حيود الاشعة السينية

ويقاس موضعها بواسطة ورنية أخرى ، ويكون الانحراف الناشئ فى الالكترومتر مؤ شـــرا حقيقيا لمقدار التأين الذى أحدثته الاشعة السينية المنعكسة عند مرورها فى غرفـــة التأين وبالتالى يكون مقياسا لشدة هذه الاشعة عند زاوية الحيود θ .

ولدراسة ظاهرة الحيود فى بللورة ما توضع البللورة بحيث تكون الزاوية θ تساوى صفـــرا ثم يضبط وضع الكاشف " غرفة التأين مثلا " لكى يستقبل الاشعة السينيـــة فى هذه الحالـــة وتدار كل من البللورة وغرفة التأين تدريجيا فى خطوات صغيرة بحيث تكون زاوية دوران ـ الكاشف ضعف زاوية دوران البللورة فيلاحظ أن مقدار التأين الذى ينشأ فى الغرفة الكاشفـــة نتيجة لمرور الاشعة السينيـــة فيها يتناقص فى البداية عندما تبدأ زاوية الدوران θ فـــى الزيادة التدريجية الى أن تصل الزاوية θ الى قيمة معينة تناظر حالة الانعكاس الناتـــج من المستويات البللورية وعندها يزداد مقدار التأين زيادة حادة ملحوظـــــة .

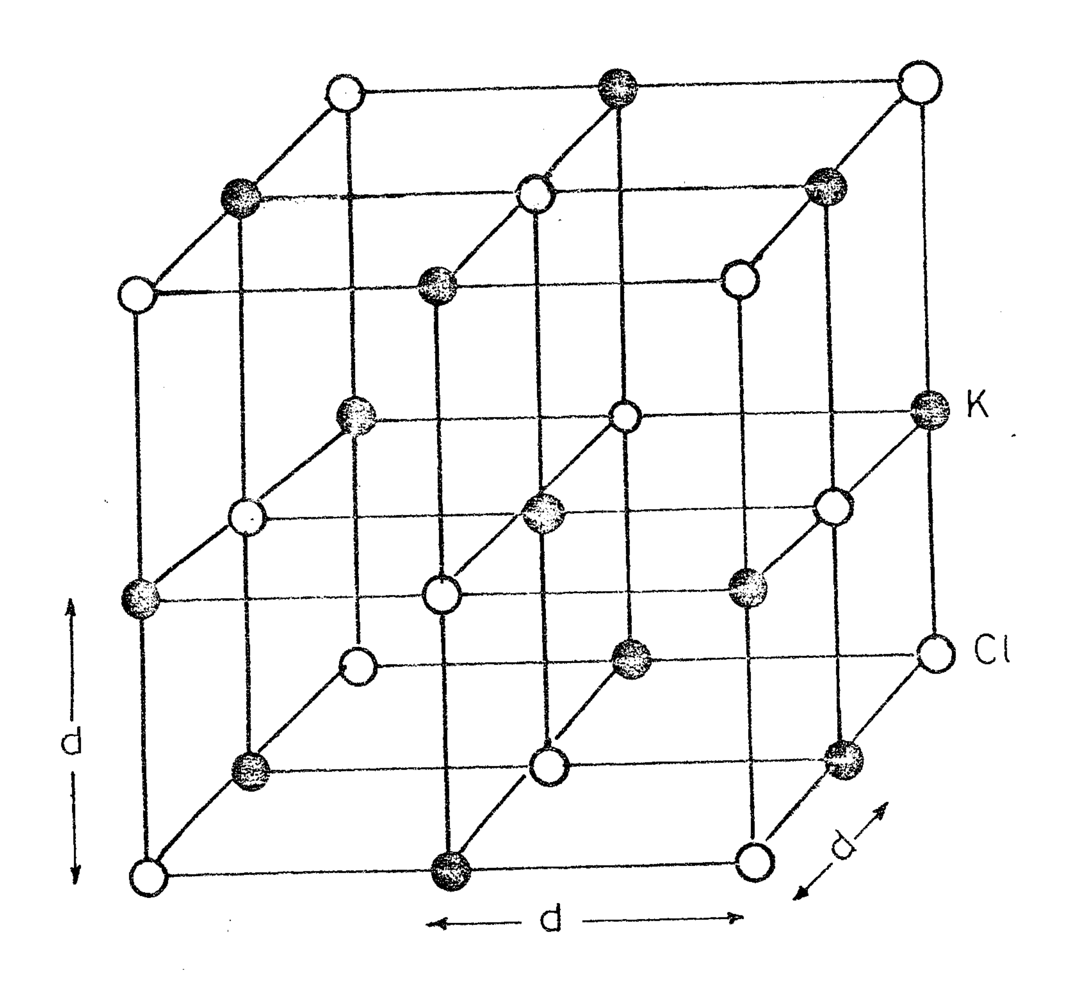
يبين الشكل (١ ــ ٥) مثالا لاطياف سينية من المرتبتا لاولى والثانية لحالـــــة حيود أستخدام فيها طولان موجبـــان مختلفان λ_1 ، λ_2 حيث يلاحظ النقص فى شدة ـ الخطوط المتناظرة عندما تزداد رتبة الطيف . وبتطبيق معادلة براج رقم (٥) يمكننـــا حساب قيمة المقدار (λ/d) للبلورة ومنها يمكن حساب قيمة الفاصل الشبكى الرئيســـى (d) اذا كان الطول الموجى (λ) للاشعة المستخدمة معروفا ، أما اذا كان هـــذا الطول الموجى مجهولا فبامكاننا حساب الفاصل الشبكى الرئيســـى (d) أولا ثـــم يوجد الطول الموجى بعد ذلك باستخدام المعادلة .

يطلق على المواضع التى تحتلها ذرات البللورة بشكل مرتب فى الفراغ باسم الشبكـــة الفراغية ويبين الشكل (١ ــ ٦) المسافة الاساسية للمستويات (d) ــ والتى تعـــرف أيضا بالفاصل الشبكى الرئيسى وذلك لبلورة كلوريد البوتاسيوم التكعيبية ويلاحظ فـــى



شكـل (١ ـ ٥)

طيـف الحيـود السيـنى من الرتبتين الاولى والثانية



شكل (١ ـ ٦)

الشبكة الفراغية التكعيبية لبلورة كلوريد البوتاسيوم

هذه الحالة أن (d) تمثل المسافة بين ذرتين متجاورتين •

وتعرف خلية الوحدة فى شبكة فراغية بأنها أصغر وحدة هندسية أو أصغر لبنة فى البلورة بتكرارها مرات ومرات نحصل على الشبكة الفراغية بكاملها • ويساوى طول حرف خلية الوحدة المسافة الفاصلة بين ذرتين من نوع واحد وهذه المسافة تساوى (2d) بالنسبة للبلورة التكعيبية الموضحة فى الشكل السابق ، ويكون طول خلية الوحدة مساويا للمسافة الاساسية (d) فى حالة البلورة التكعيبية البسيطة حيث تكون الذرات من نوع واحد •

ومن السهل حساب المسافات بين الذرات بمعرفة كل من الوزن الجزيئى للمركب البلورى وعدد أفوجادرو والكتلة النوعية للمادة وبنيتها البلورية • وتبدأ الطريقة المتبعة فى حالة البلورات التكعيبية بحساب عدد الذرات الموجودة فى وحدة الحجم ثم يضرب هذا العدد فى الحجم الذى تشغله الذرة الواحدة ثم يوضع الناتج بعد ذلك مساويا للواحد الصحيح •

وبتطبيق ذلك على بلورة كلوريد البوتاسيوم التكعيبية المبينة فى الشكل (١ ــ ٦) كمثال فمن كثافة هذا المركب (١ر٩٨ جم / سم^{٣}) ، ووزنه الجزئى (٣٩ر١٠ + ٣٥ر٤٥ = ٧٤ر٥٥) وكتلة الجزيئى الواحد منه ($\frac{٧٤ر٦}{٦ر٠٣ \times ١٠^{٢٣}} = ٤ر١٢ \times ١٠^{-٢٣}$ جم) ،

نحصل على عدد جزئيات كلوريد البوتاسيوم فى وحدة الحجم والتى تساوى :

$$١ر٩٨ \times \frac{١}{٤ر١٢ \times ١٠^{-٢٣}} = ١ر٦ \times ١٠^{٢٢} \ \text{جزئيى / سم}^{٣}$$

وحيث أن كلوريد البوتاسيوم ثنائى الذرة ، فان عدد الذرات فى وحدة الحجم هو :

$$١ر٦ \times ١٠^{٢٢} \times ٢ = ٣ر٢ \times ١٠^{٢٢} \ \text{ذرة / سم}^{٣}$$

واذا رمزنا للمسافة الفاصلة بين ذرتين متجاورتين مأخوذتين على حرف المكعب بالرمز (d) ورفضنا أن (N) تمثل عدد الذرات الموجودة على طول مقداره ١ سم من حرف المكعب فان طول هذا الحرف سوف يساوى (Nd) وبذلك يصبح حجم المكعب هو $(Nd)^3$ • لكن " N " تمثل فى نفس الوقت عدد الذرات الموجودة فى ١ سم^{٣} وبذلك يكون لدينا :

$$٣٫٢ \times ١٠^{٢٢} \times (d)^{٣} = ١$$

اذن :

$$d = (٣٫٢ \times ١٠^{-٢٢})^{\frac{١}{٣}} = ٣٫١٤ \times ١٠^{-٨} \text{ سم } = ٣٫١٤ \ \mathring{A}$$

وهذه هى قيمة المسافة بين حزين من حزوز شبكة الحيود ، أى أنها تمثل المسافة بين مستويين ذريين من مستويات بلورة كلوريد البوتاسيوم التكعيبيــــة •

وحيث أن المسافة الفاصلة بين ذرتين من نوع واحد تساوى ضعف قيمة (d) المحسوبة لذلك نجد أن هذه المسافة تساوى ٦٫٢٨ وهى تساوى طول حرف أو حافة وحدة الخلية لبلورة كلوريد البوتاسيوم التكعيبيــــة •

ويشكل حساب المسافة الفاصلة بين حزوز شبكة الحيود أمرا معقدا بأستثناء بعض الحالات البلورية البسيطة نسبيا مثل البلورة التكعيبية ، كما تمثل المسافة المحسوبة بالطريقة السابقة المسافة الرئيسية (الاساسية) التى تفصل بين مستويات الذرات•

وتجدر الاشارة هنا الى وجود مستويات أخرى عديدة فى البلورة يمكن أن تحدث عليها أنعكاسات براج ، كما أنه بالامكان حساب المسافات الفاصلة بين هذه المستويات والتى تختلف عن بعضها البعض ـ استنادا الى المسافة الاساسية الفاصلة بين الذرات كما وأن الكثافات السكنية (Population density) لهذه الخطوط أو المستويات قد تختلف أيضا عن بعضها البعض مما يجعل الانعكاسات التى قد تحدث على مجموعة من هذه المستويات مختلفــة •

(١ _ ٤)_ طرق الحيود المختلفة المستخدمة عمليـــا :

سبق وأن ذكرنا أن الحيود يحدث دائما عندما يتحقق قانون بـــراج :
$n\lambda = 2d \sin \theta$ ، لكن هذه المعادلة تضع بدورها قيودا صارمة على كلا من θ ، λ فى حالة بلورة مـــا •

واذا ما أعتبرنا أشعة سينية أحادية الطول الموجى فســوف نجد أن أى وضـــع أختيارى لبلورة وحيدة (Single crystal) فى مسار هذه الاشعة لن يحدث حيودا فـــى غالبية الاحوال • لذلك كان ضروريا أن توجد وسيلة ما يتحقق بها قانون براج عنـــد دراسة ظاهرة الحيود ، وذلك لاحداث التغيرات اللازمة فى قيم كل من λ ، θ • وهناك ثلاث وسائل رئيسية لهذا الغرض ترتبط كل واحدة منها بالطرق الثلاثة المستخدمـــة حاليا لدراسة ظواهر الحيود وهـــى ملخصة فى الجدول التالـــــى :

الطريقـــــــــة	λ	θ
أ _ طريقة لاوى	متغيـــرة	ثابتـــة
ب _ طريقة البلورة الدوارة	ثابتـــة	متغيرة جزئيـا
جـ _ طريقة المساحيـــق	ثابتـــة	متغيـــرة

وسوف نبين فيمايلى هذه الطرق كلا على حـــدة •

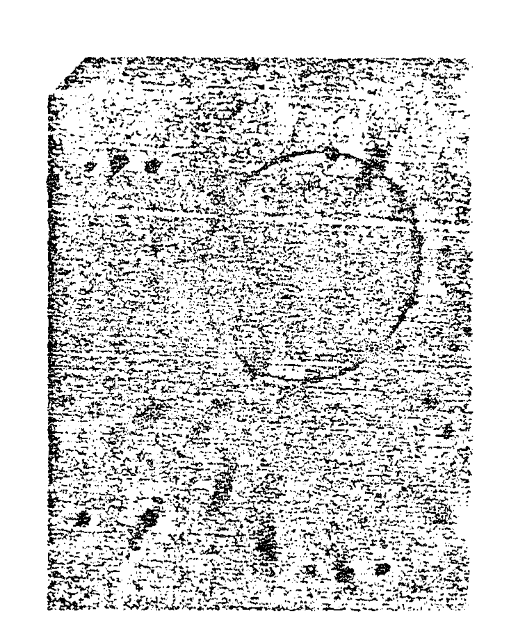
أ) طريقـــة لاوى :_

وهى أول طريقة عرفت لدراسة الحيود كما أنها تمثيل صادق لتجربة فون لاوى _

الاصلية حيث تسقط الاشعة السينية ذات الطيف المستمر على البلورة وهى فى وضع ثابت • ونتيجة لذلك فان زاوية براج θ تكون ثابتة لكل مجموعة من المستويات البلورية حيث أن كل مجموعة مستويات تتسبب فى حيود جزء من الاشعة الساقطة ذات طول موجى معين يحقق قانون براج عند قيم معينة لكل من d ، θ الخاصة بحيود هذه المجموعة • ونتيجة لمثل هذا الحيود فان كل شعاع سينى منعكس سوف يتميز بطول موجى يختلف عن الاشعة الاخرى المنعكسة • وهناك الان تعديلان هامان لهذه الطريقة يعتمد كل منهما على الاوضاع النسبية لكل من مصدر الاشعة السينية والبلورة والكاشف الذى هو فى العادة فيلم فوتوغرافى •

وفى كل من التعديلين يكون الفيلم مستويا وفى وضع عمودى على الشعاع السينى الساقط وتجدر الاشارة هنا الى تجربة لاوى الاصلية حيث وضع الفيلم خلف البلورة لكى يسجل الاشعة المستطارة فى نفس أتجاه الشعاع الساقط (فيما يعرف بالاتجاه الى الامام) لذلك سميت هذه الطريقة بطريقة النفاذية نظرا لان الاشعة المستطارة تنفذ جزئيا من خلال البلورة حيث يتم تسجيلها على الكاشف (الفيلم) •

أما فى التعديل الثانى لطريقة لاوى والذى يعرف بطريقة الانعكاس الى الخلف فيوضع الفيلم الكاشف بين البلورة وأنبوبة الاشعة السينية حيث يمر الشعاع الساقط من خلال ثقب موجود فى الفيلم الفوتوغرافى ليسقط على البلورة محدثا ظاهرة الحيود ويتم تسجيل الاشعة المستطارة الى الخلف على الفيلم (عكس اتجاه الشعاع الساقط) وفى كلا التعديلين تكون الاشعة المستطارة صفوفا من البقع السوداء على الفيلم الفوتوغرافى الكاشف فيما يعرف بالنموذج أو النمط (Pattern) والذى لا يعنى فى الحقيقة أى تنظيم دورى لهذه البقع بل على العكس من ذلك تماما حيث تشاهد هذه البقع عادة وقد صفت على منحنيات معينة كما يلاحظ من الخطوط المرسومة على الصور المبينة فى الشكل



شكـــل (١ ـ ٧)

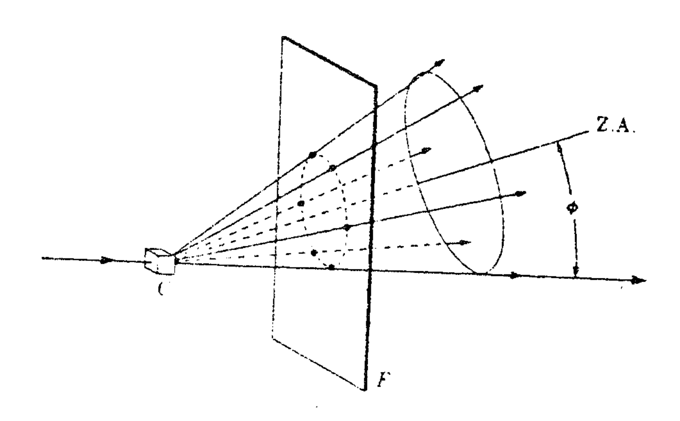
نمـــوذج لاوى النفـــاذى لبلورة تكعيبيـــة

(١ ـ ٧) • وتكون هذه المنحنيات على شكل قطع ناقص أو قطع موجب (زايد) فى نماذج النفاذية أو على شكل قطع موجب فقط فى نماذج الانعكاس الى الخلف •

وتمثل البقعة الواقعة على أى منحنى معين الانعكاسات الناتجة من مستويات تنتمى الى منطقة بلورية واحدة • وهذه نتيجة منطقية لانعكاسات لاوى من المستويات الموجودة فى منطقة واحدة حيث تقع جميعها على سطح مخروط تخيلى محوره هو محور هذه المنطقة •

ويبين الشكل (١ ـ ٨) أن أحد جوانب المخروط يكون مماسيا مع الشعاع النافذ وان الزاوية ϕ التى يصنعها محور المنطقة (Zone axis) مع الشعاع النافذ تساوى نصف زاوية رأس المخروط • فاذا ما وضعنا الفيلم الفوتوغرافى كما هو موضح فى هذا الشكل فسوف يقطع المخروط فى قطع ناقص تخيلى يمر خلال مركز الفيلم حيث تقع بقع الحيود الناشئ من مستويات المنطقة على هذا القطع الناقص • أما اذا أصبحت الزاوية أكبر من ٤٥ درجة فان الفيلم الموجود بين البلورة ومصدر الاشعة السينية لتسجيل نموذج الانعكاس الى الخلف ـ سوف يقطع المخروط فى قطع موجب " زائد " كما هو مبين فى شكل (١ ـ ٩) •

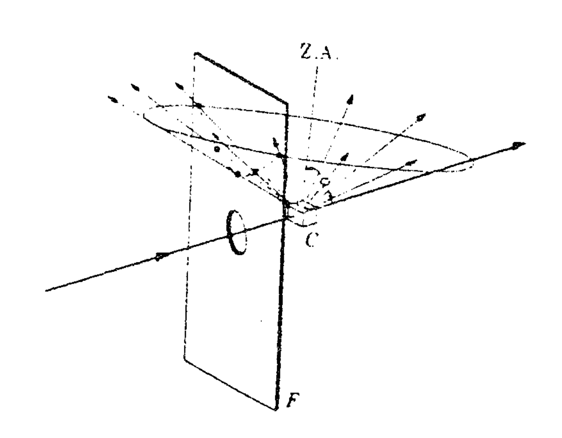
ويمكننا تمثيل حقيقة وقوع انعكاسات لاوى من مستويات منطقة بلورية ما على سطح المخروط تمثيلا جيدا بواسطة اسقاطات بيانية مجسمة كما هو موضح فى شكل (١ ـ ١٠) ، حيث تقع البلورة فى مركز الكرة المرجعية (Reference sphere) ويدخل الشعاع السينى الساقط (I) من جهة اليسار ليخرج الشعاع النافذ (T) من جهة اليمين • أما النقطة التى تمثل محور المنطقة (Zone axis) فتقع بدورها على محيط الدائرة الرئيسية (Basic circle) بينما تقع أقطاب المستويات الخمسة (P_1) الى (P_5) والتى تنتمى لهذه المنطقة على الدائرة الكبيرة المبينة • ويمكننا ايجاد أتجاه شعاع الحيود المنعكس من أى من هذه المستويات كما يلى حيث سنأخذ المستوى P_2 كمثال :



شكـــل (١ ــ ٨)

مواقع بقع لاوى على قطع ناقص فى طريقة النفاذيـــــة

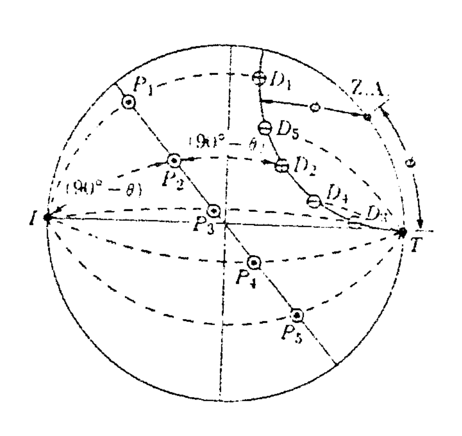
(C = البلورة ، F = الفيلم الكاشــــف ، Z.A = محور المنطقة)



شكـــل (١ ـــ ٩)

مواقع بقع لاوى على قطع موجب طريقة الانعكاس الى الخلـــــــــــف

(C = البلورة ، F= الفيلم الكاشف ، ، Z.A= محور المنطقة)



شكـــل (١ ـ ١٠)

اسقاط بيانى مجسم لطريقة لاوى للنفاذيــــــة

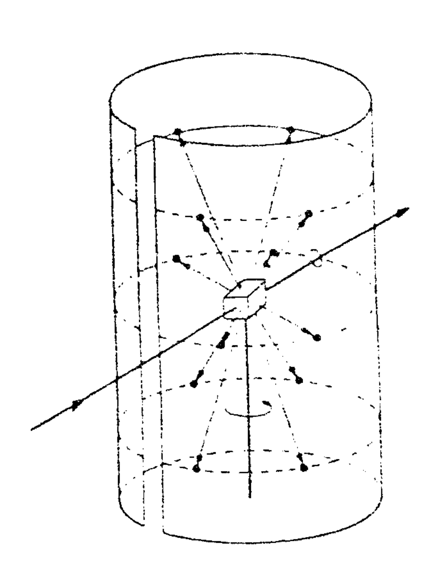
حيث أن (I) ، (P_2) ، اتجاه الحيود (D_2) المراد تعيينه ، (T) تقع جميعها فى نفس المستوى ، فلا بد وأن تقع (D2) على الدائرة الكبيرة التى تمر خلال I ، P_2 ، T • تكون الزاوية المحصورة بين (I) ، (P_2) مساوية للقيمة (٩٠ — Θ) ولابد أن تقع D_2 مسافة الزاوية متساوية على الجانب الآخر من (P2) كما هو موضح فى الشكل ويمكننا الان أن نرى أشعة الحيود المنعكسة (D_1) الى (D_5) التى تم أيجادها بهذه الطريقة وقد وقعت على دائرة صغيرة تمثل التقاطع مع الكرة المرجعية لمخروط محوره هو نفس محور المنطقة البلورية •

ونظرا لان أوضاع البقع التى تسجل على الفيلم الكاشف فى كل من طريقة النفاذية والانعكاس الى الخلف تعتمد على وضع وأتجاه البلورة بالنسبة للشعاع السينى الساقط ، كما وأن البقع قد تظهر مشوهة أو مبعثرة بشكل عشوائى اذا سبق وتعرضت البلورة لاى لى أو أنحناء بطريقة ما لذلك تستخدم طريقة لاوى عادة اما لتعيين الوضع أو الاتجاه البلورى (Crystal orientation) أو لتقدير مدى الجودة البلورية (Crystal perfection) •

(ب) طريقة البلورة الدوارة : (Rotating Crystal Method) :

وفى هذه الطريقة المبينة فى الشكل رقم (١ — ١١) تثبت البلورة الوحيدة بحيث يكون أحد محاورها الرئيسية فى أتجاه الشعاع السينى الساقط والذى يكون فى العادة ذا طول موجى احادى ، ويوضع الفيلم الفوتوغرافى على شكل أسطوانى حول البلورة بحيث تدور الاخيرة حول المحور المختار وبحيث ينطبق أيضا محور الفيلم الكاشف مع محور دوران البلورة •

وخلال دوران البلورة فسوف تصنع مجموعة معينة من مستويات الشبكة البلورية زاوية براج الصحيحة اللازمة لانعكاس الشعاع السنى الساقط وفى هذه اللحظة سوف نحصل على شعاع



شكـــل (١ ــ ١١)

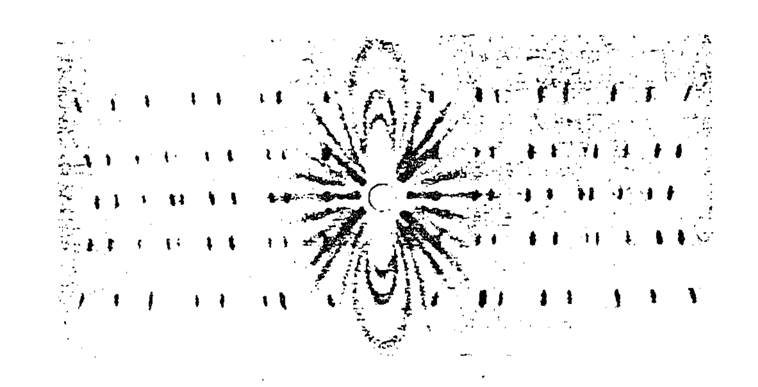
طريقـــة البلورة الـــدوارة

منعكس • وتقع الاشعة المنعكسة بدورها على مخروطات وهمية لكن محاور هذه المخروطات في هذه الحالة تكون منطبقة مع محور الدوران ، ونتيجة لذلك فان البقع التى تتكون على الفيلم الفوتوغرافى تقع بدورها على خطوط وهمية أفقية اذا ما جعلنا وضع الفيلم مستويا بعد ذلك كما هو موضح فى الشكل رقم (١ ـ ١٢) • وحيث أن البلورة قد دارت حول محور واحد فقط فان زاوية براج لاتأخذ كل القيم المحتملة مابين الصفر ، ٩٠ درجة لكل ـ مجموعة من المستويات ، بمعنى أنه ليس بامكان كل مجموعة مستويات أن تظهر لنا شعاع حيود منعكسا • وتمثل مجموعات المستويات المتعامدة على محور الدوران أمثلة واضحة على ذلك • وتستخدم طريقة البلورة الدوارة أساسا فى معرفة التركيبات البلورية المجهولة حيث تشكل فى هذا المجال أقوى أداة معملية عرفها المشتغلون فى حقل التركيبات البلورية •

(ج) طريقة المساحيق (Powder method) :

وتعتمد هذه الطريقة على سحق المادة المراد معرفة التركيب البلورى لها سحقا جيدا ثم يعرض هذا المسحوق لاشعة سينية أحادية الطول الموجى •

تمثل كل حبيبة من هذا المسحوق بلورة متناهية فى الصغر وموزعة فى أتجاهات عشوائية بالنسبة للشعاع السينى الساقط • ونتيجة لذلك فسوف يتصادف أن تكون بعض هذه الحبيبات فى أوضاع صحيحة بحيث يمكن لمستوياتها (1 0 0) مثلا أن تعكس الشعاع الساقط كما يمكن لحبيبات أخرى فى نفس الوقت أن تسمح بحدوث أنعكاسات (1 1 0) وهكذا • أى أن كل مجموعة مستويات من الشبكة البلورية سوف تكون قادرة على أحداث أنعكاس خاص بها • وفى واقع الامر فان كتلة المسحوق تكافىء بلورة وحيدة لكن هذه البلورة لاتدور حول محور واحد فقط بل تدور حول جميع المحاور الممكنة •



شكـــل (١ ــ ١٢)

نموذج حيود بطريقة البلورة الدوارة لبلورة الكوارتز ذات الشكل السداسى تـــــدور حول المحور .

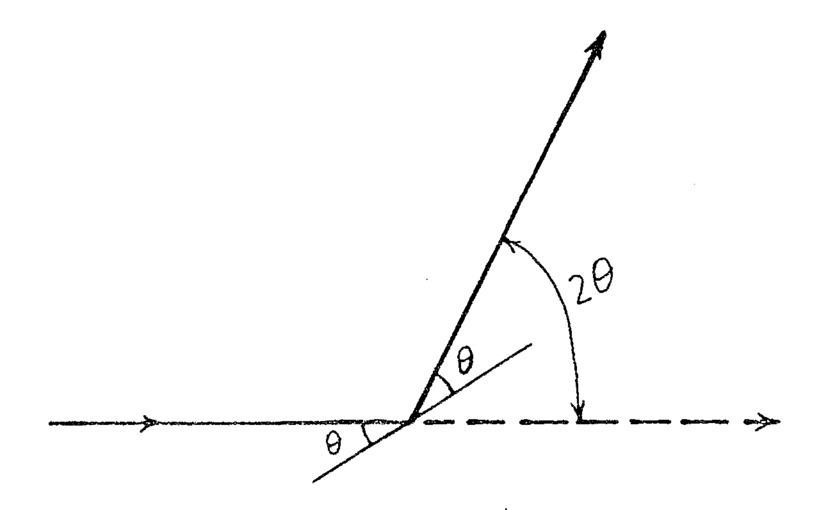
لنعتبر الان أنعكاسا خاصا بقيم معينة من احداثيات (h k l) سنجد أن حبيبة أو أكثر من المسحوق سوف يتصادف أن تكون مستويات (h k l) لها فى وضع يسمح بأن تصنع زاوية براج الصحيحة للانعكاس ، ويبين الشكل (١ ـ ١٣) مستوى واحد من هذه المجموعة كذلك الشعاع المنعكس المتكون فى هذه الحالة •

فاذا ما أدير الان هذا المستوى حول الشعاع الساقط كمحور بطريقة تجعل الزاوية θ دائما ثابتة دون تغير ففى هذه الحالة سوف يسير الشعاع المنعكس فوق سطح مخروط كالمبين فى الشكل (١ ـ ١٤) بحيث ينطبق محور المخروط مع الشعاع النافذ •

وفى الواقع لا يحدث مثل هذا الدوران فى طريقة المسحوق ولكن يمكننا أعتبار أن وجود أعداد هائلة من الحبيبات البلورية التى لها كل الاتجاهات الممكنةيكافىء هذا الدوران نظرا لانه سوف يوجد بالقطع بين هذه الحبيبات مجموعة منها بحيث تصنع مستوياتها زاوية براج الصحيحة مع الشعاع الساقط والتى تكون دائما فى جميع الاوضاع الدورانية المحتملة حول محور الشعاع الساقط •

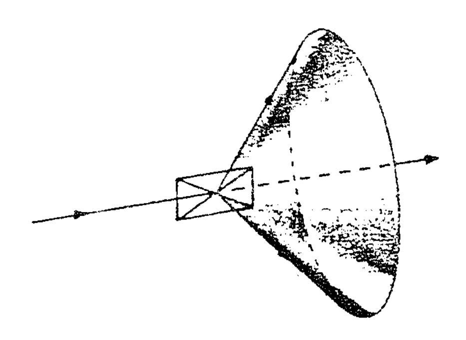
وعلى هذا تأخذ أنعكاسات (h k l) الناتجة من كتلة ساكنة من المسحوق شكل مخروط من الاشعة المستطارة ، وسوف يظهر لنا مخروط خاص بكل مجموعة من مستويات الشبكة البلورية والتى تتميز بقيمة معينة من قيم الفاصل الشبكى الرئيسى (d) •

ويبين الشكل (١ ـ ١٥ ـ أ) أربعة من هذه المخروطات ، كما يوضح أيضا طريقة الحيود الاكثر شيوعا فى الاستعمال فى حالة المساحيق • وفى هذه الحالة التى تعرف بطريقة ديباى وشيرر (Debye and Scherrer) يقوس شريط صغير من فيلم فوتوغرافى داخل اسطوانة قصيرة يتم وضع العينة على محورها ، كما يكون أتجاه الشعاع السينى الساقط عموديا على هذا المحور•



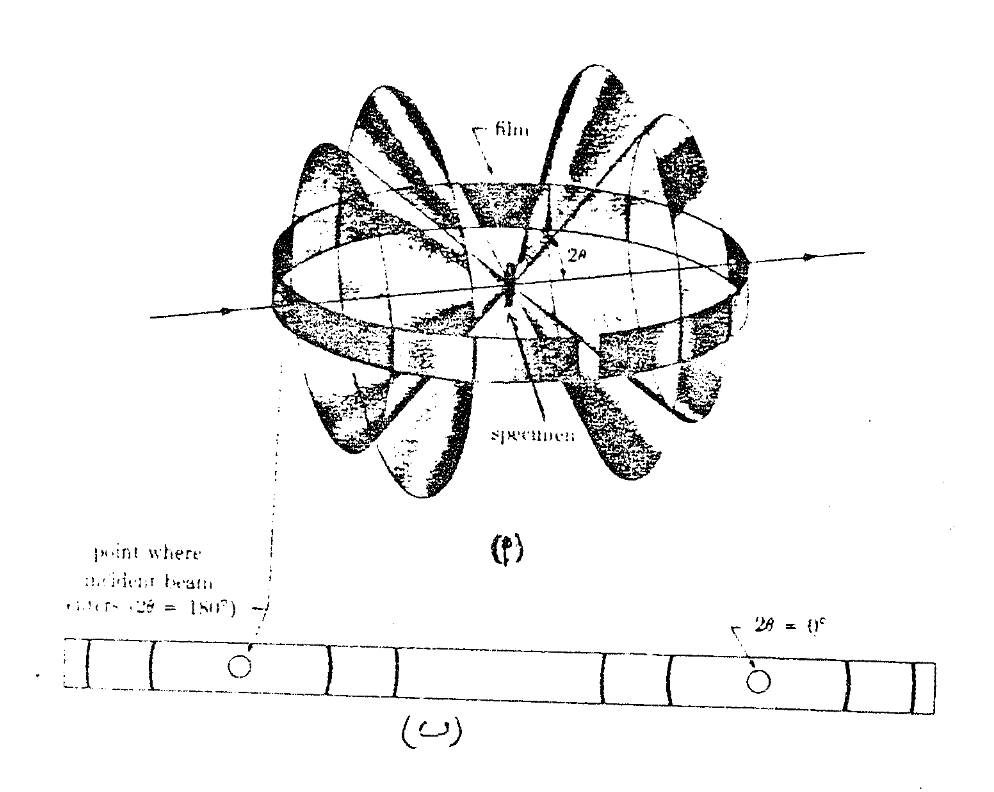
شكل (١ ـ ١٣)

. الشعاع السينى بعد حيوده فى أحد المستويـــات



شكـــل (١ ــ ١٤)

تكوين مخروط حيودى للا شعة فى طريقة الساحيـــــق



شكـــل (١ ــ ١٥)

طريقة دباى و شيرر للمساحيــــــق

أ ــ علاقة بين الفيلم الكاشف والعينة والشعاع الساقـــط

ب ــ مظهر الفيلم بعد وضعـــه مستويـــــــا .

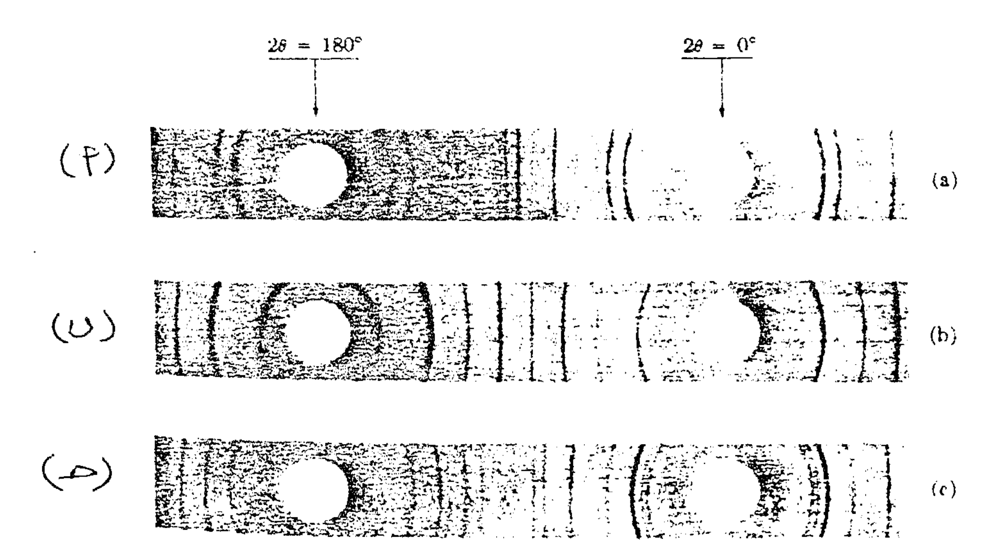
تقطع مخروطات الاشعة المستطارة شريط الفيلم الاسطوانى فى خطوط ، واذا ما أخرجنا الفيلم من الاسطوانة بعد ذلك ثم بسطناه ليصير مستويا فان النمط أو نموذج الحيود الناتج يأخذ المظهر المبين فى الجزء (ب) من الشكل السابق •

ويبين لنا الشكل (١ ــ ١٦) نماذج حيود حقيقية تم الحصول عليها لمساحيق معادن مختلفة ، وفيها يتكون كل خط حيود من أعداد هائلة من البقع الصغيرة المتكونة من الانعكاسات من الحبيبات البلورية المختلفة ، وهذه البقع متلاصقة للغاية مع بعضها البعض بحيث تبدو لنا وكأنها خط متصل • كما يلاحظ أن هذه الخطوط ليست مستقيمة تماما وأنما تكون منحنية فى غالبية الاحوال باستثناء الخطوط التى تحدث عند زاوية $2\theta = 90^{\circ}$ حيث تكون الخطوط الناتجة مستقيمة تماما عند هذه الزاوية •

وبقياس موضع خط حيود ما على الفيلم الفوتوغرافى ، فانه يمكننا تعيين قيمة الزاوية θ واذا ماعرفنا الطول الموجى (λ) للاشعة السينية المستخدمة فمن الممكن حينئذ حساب قيمة الفاصل الشبكى الرئيسى (d) لمستويات الشبكة العاكسة التى أحدثت هذا الخط •

* وتجدر الاشارة هنا الى امكانية استنتاج مواضع كل خطوط الحيود الممكنة على الفيلم الفوتوغرافى ، اذا ما عرفنا شكل وحجم وحدة الخلية للبلورة المستخدمة ، وفى هذه الحالة يكون الخط المناظر لاقل قيمة ممكنة للزاوية 2θ ناتجا من الانعكاس من المستويات ذات القيمة العظمى للفاصل الشبكى الرئيسى (d) • واذا أخذنا النظام البلورى التكعيبى كمثال ، فاننا نجد أن قيمة الفاصل الشبكى الرئيسى تصل الى قيمتها العظمى عندما تكون قيمة المقدار ($h^2 + k^2 + l^2$) أقل ما يمكن مع ملاحظة أن أقل قيمة ممكنة لهذا الحد هى الواحد الصحيح وهى تناظر قيما للمعاملات ($h\ k\ l$) تساوى ($1\ 0\ 0$) •

لذلك فان الانعكاس الناتج من ($1\ 0\ 0$) هو الانعكاس الذى تكون زاويته 2θ أقل مايمكن •



شكل (١ ـ ١٦)

نماذج دباى ـ شيرر للمساحيق

أ ـ مسحوق النحاس

ب ـ مسحوق التنجستن

جـ ـ مسحوق الزنك

يأتى بعد ذلك فى ترتيب الانعكاسات ذلك الانعكاس الذى تكون معاملات ميلر لـــه مناظرة للقيمةالتالية الاعلى للمقدار $(h^2 + k^2 + l^2)$ أى تساوى ٢ • وفى هذه الحالـــة فان المعاملات $(h k l)$ تساوى $(1 1 0)$ وهكذا •

تستخدم طريقة ديباى وشيرر للساحيق كذلك التعديلات المختلفة لها علـــى نطاق واسع لدراسات المعادن على وجه الخصوص حيث أنها الطريقة الوحيدة الممكنة عندمـــا لا يتوفر لدينا بلورات وحيدة من المعدن • وتتميز هذه الطريقة أيضا بملاءمتها لحســـاب متغيرات الشبكة البلورية بدقة متناهية كذلك فى التعرف على الاطوار وامكانية حدوثها بمفردها أو فى مخاليط مثل السبائك متعددة الاطوار ونواتج التآكل فى المعادن والصخـــور•

وفى ختام هذا الفصل يجب التنويه الى أن مطياف الاشعة السينية عندما يستخـــدم كأداة لتحليل الحيود فانه يعرف بمقياس الحيود وفى هذه الحالة يتم أستخدامه مع أشعـــة سينية ذات طول موجى معروف لتعيين الفواصل الشبكية الرئيسية المجهولة للمستويـــات البلوريـــة •

أما اذا أستخدم الجهاز لتقدير طول موجى مجهول للا شعة السينية المستخدمة فانـــه يعرف بالمطياف ، وفى هذه الحالة يجب أن تكون قيم الفاصل الشبكى الرئيسى للمستويـــات معروفة ، لكن مقياس الحيود يستخدم دائما مع أشعة سينية ذات طول موجى احادى ومـــن الممكن أن تتم القياسات اما على بلورات وحيدة أو مواد متعددة البلورات، وفى الحالة الاخيـرة فأنه يعمل تماما مثل آلة تصوير ديباى وشيرر حيث يستقبل الكاشف ويقيس لنا فقط قوســا صغيرا من أى مخروط من الا شعة المستطارة•

oooooooooooooooooooooooooooooooooo

" " الفصل الثانـــــــى " "

(٢ ـ ١) نبذة عن المواد المتفلورة (الفسفورات) من نوع كبريتيد الزنك :ـ

يطلق على البللورات غير العضوية التى تظهر فيها خاصية الاضائية عندمـــا تستثار لفظة الفسفورات " Phosphors " وهى كلمة يونانية قديمة معناها " حاملات الضـــوء" (Light bearers) وقد أستخدمت منذ زمن بعيد لتوصيف المواد المتفلورة وقد أورد هارفى فى كتابه المعروف " تاريخ الاضائية " تاريخا مفصلا لهذه المواد •

تتكون الفسفورات ذات الكفاءة الاضائية العالية من كتلة متبلورة كبيرة نسبيا من المادة ذات نقاوة عالية للغاية تعرف ببلورات العائل وتحتوى بدورها على كميات صغيرة للغاية من بعض الشوائب النافعة والتى تعرف بالمنشطات (Activators) • وتحضر معظم هذه المـــواد بأستخدام تفاعلات الحالة الجامدة عند درجات حرارة أقل من درجات أنصهار مكوناتهـــا وتعتمد خواص المادة المتفلورة الناتجة الى حد كبير على درجة التبلور • فالمواد ذات ـ الطبيعة الايونية مثل كلوريد البوتاسيوم تترسب من هذه التفاعلات فى اشكال بلورية لهـــا خاصية الاضائية دون الحاجة الى تسخينها لدرجات حرارة مرتفعة بعكس المواد غير الايونيـــة نسبيا مثل كبريتيد الزنك ، والتى تميل الى أن تترسب من هذه التفاعلات فى تركيبات بلوريـــة اما دائرية بدون زوايا أو حافات محددة أو مكعبة الاوجه وهذه المواد لابد أن تسخن أثنـــاء التحضير الى درجات حرارة أقل من درجات أنصهار مكوناتها لتحصل على مادة متفلورة ذات ـ كفاءة أضائية عاليـــــة •

ويمكننا تقسيم الفسفورات عموما من الوجهة الكيميائية الى ثلاثة أنواع هـــى :

١) النوع الاول : ويشمل الفسفورات المنشطة بشوائب أجنبية متعددة الشحنات الكاتيونيـــة

(المالية) مثل النحاس والفضة والذهب أو اليورانيوم والثاليوم وتحضر هذه المجموعة بواسطة تفاعلات الحالة الجامدة عند درجات حرارة مرتفعة حيث يتم تسخين بللورات العائل النقية فى وجود تركيزات ضئيلة للغاية من الشوائب المراد أضافتها .

٢) النوع الثانى : ويضم الفسفورات المنشطة ذاتيا وتحضر بتسخين بللورات العائل النقية بحيث تحتوى المادة على زيادات طفيفة من الكاتيونات نتيجة لتحلل بعض البللورات أثناء التسخين ومن أمثلة هذا النوع من الفسفورات كبريتيد الزنك المنشط بالزنك وتنجستات الكالسيوم المنشطة بعنصر التنجستون كما وأنه قد تحدث أيضا أثناء عملية التسخين بعض العيوب البللورية والتى يمكن أن تلعب دور المنشطات نظرا لانها تتسبب فى وجود مستويات طاقة موضعية كالتى تحدثها الشوائب المنشطة .

٣) النوع الثالث : وهو الذى تظهر فيه خاصية الاضائية عندما يستثار بالفوتونات وهو فى الحالة النقية .

وهذه المواد تحتوى على مجموعات ايونية مثل مجموعة اليورانيل ($يوأ_٢^{٢+}$) فى بعض أنواع من الزجاج .

وتعامل المجموعة ($يوأ_٢^{٢+}$) المسئولة عن خاصية الاضائية على أنها جزيء مستقل محاط بجزئيات ماء التميؤ حيث تعزلة تماما عن جزئيات المادة العائلة (الزجاج)

وتظهر خاصية الاضائية فى هذه المواد فى وجود جزئيات الماء وتختفى بتسخين هذه المواد حيث تفقد المادة ماء التميؤ ، وتعود لها خاصية الاضائية اذا ما امتصت جزئيات الماء مرة أخرى .

وهناك تصنيف آخر للفسفورات أقترحه كل من مت (Mott) وكورى . ووفقا لهذا

التصنيف تنقسم المواد المتفلورة الى مجموعتين فقط هما :

١) الفسفورات التى لها خاصية الاضائية أثناء أستثارتها بالفوتونات ولكن ليست لها خاصية التوصيل الكهربى (Non-photoconductors) ومن أمثلة هذه المجموعة كلوريد البوتاسيوم المنشط بعنصر الثاليوم •

٢) الفسفورات التى لها خاصية الاضائية أثناء الاثارة بالفوتونات وتظهر فيها فى نفس الوقت خاصية التوصيل الكهربى(Photoconductors)• ومن أمثلتها كبريتيد الزنك المنشط بالنحاس أو الفضة وكبريتيد الكادميوم المنشط بالفضة •

وقد يكون من الافضل والاجدى أن تصنف الفسفورات المنشطة على أساس مواضع الالكترونات التى تتسبب فى ظاهرة الاضائية نتيجة لانتقالاتها داخل المادة • وعلى هذا الاساس يمكن تقسيم الفسفورات المنشطة الى ثلاثة مجموعات هى :

١) الفسفورات المنشطة التقليدية :—

وهذه تحتوى على منشطات أساسية من معادن معينة مثل النحاس والفضة والذهب حيث تتسبب فى وجود مستويات طاقة موضعية فى الفاصل الواسع مابين مستوى التكافوء ومستوى التوصيل فى بلورات مركبات الزنك والكادميوم والسيلينيوم والتيليريوم •

وقد توجد هذه المنشطات الاساسية بمفردها أو مع منشطات أخرى مساعدة مثل الكلور أو البروم أو اليود •

وتعطى فسفورات هذه المجموعة اضائية معينة تتحدد خواصها بالانتقالات الالكترونية بين مستويات الطاقة فى شبكة بللورات العائل موء ثرا عليها بوجود ذرات المنشط • وفى هذه

الحالة لايكون الالكترون مرتبطا ارتباطا دائما بالمراكز الاضائيـــة • مثل ذلك كبريتيد الزنك المنشط بالفضـــــة •

وفى هذه المجموعة أيضا يعتمد الانبعاث الضوئى الصادر من المواد المتفلورة بدرجـــة كبيرة على الحالة الطبيعية والكيميائية لكل من المنشط الاساسى والمنشط المساعد والبللورة العائلة لهما •

٢) الفسفورات المنشطة بالمعادن الانتقاليـــــــة :

وفى هذه المجموعة تكون الانتقالات الالكترونية المسببة لظاهرة الاضائية محصورة فى الالكترونات أيون المعدن الانتقالى ، وحيث تكون القشرة الايونية (d-shell) ممتلئة جزئيا بالالكترونـــات فى حالات السكون غير المستثار للذرة • ويشكل أيون المنجنيز $(Mn)^{+2}$ أهم مثال لهذه المجموعة • وفى هذه الايونات ، يحدث الانتقال الالكترونى المسبب لخاصية الاضائية بين مستويات الالكترونات الخارجية التى تشارك فى عملية تكوين المركب • ولهذا السبب تعتمد مستويات الطاقة علـــى طبيعة الارتباط الموجود بين مكونات المركب • وبتعبير أكثر دقة يمكننا القول بأن مستويـــات الطاقة فى فسفورات هذه المجموعة تتأثر تأثرا كبيرا بالحقل البللورى حيث يمكننا تغييـــــر خواص الاضائية الصادرة من المادة بتغيير شكل الحقل البللورى ولكن ذلك لايتم الا فى حـــدود معينة • ويرجع ذلك الى أن الحقل البللورى قد يتسبب أحيانا فى حدوث أنقسامات (Splittings) فى مستويات الطاقة فى حدود ١٠^{٤} سم$^{-١}$ • فمثلا يتسبب الحقل الرباعى لبللورات أرثو سيليكات الزنـك فى حدوث الانبعاث الضوئى الاخضر المميز لايون المنجنيز $(Mn)^{+2}$ • بينما يتسبب الحقـــل البللورى الثمانى الاوجه لنفس المركب فى حدوث الانبعاث الضوئى الاحمر لنفس الايون •

٣) الفسفورات المنشطة لعناصر الارضيـــة النادرة :

يوجد فى الجدول الدورى للعناصر مجموعتان من الذرات تتميزان بوجود القشـــــرة الالكترونية (f) ممتلئة نسبيا بالالكترونات وذلك عندما تكون هذه الذرات فى حالة السكـــون غير المستثار وتعرف هذه المواد بمجموعات اللانثانيدات والاكتينيدات نظرا لان تركيباتها الالكترونية تشبه تماما تركيبات عنصرى اللانثانوم والاكتنيوم على الترتيب • وتكون هاتان المجموعتان مـــا يعرف بالعناصر الارضية النادرة ، وتكون الخاصية الاضائية الناتجة فى هذه المواد مميـــزة للعنصر الارضى النادر الموجود فى البللورات العائلة •

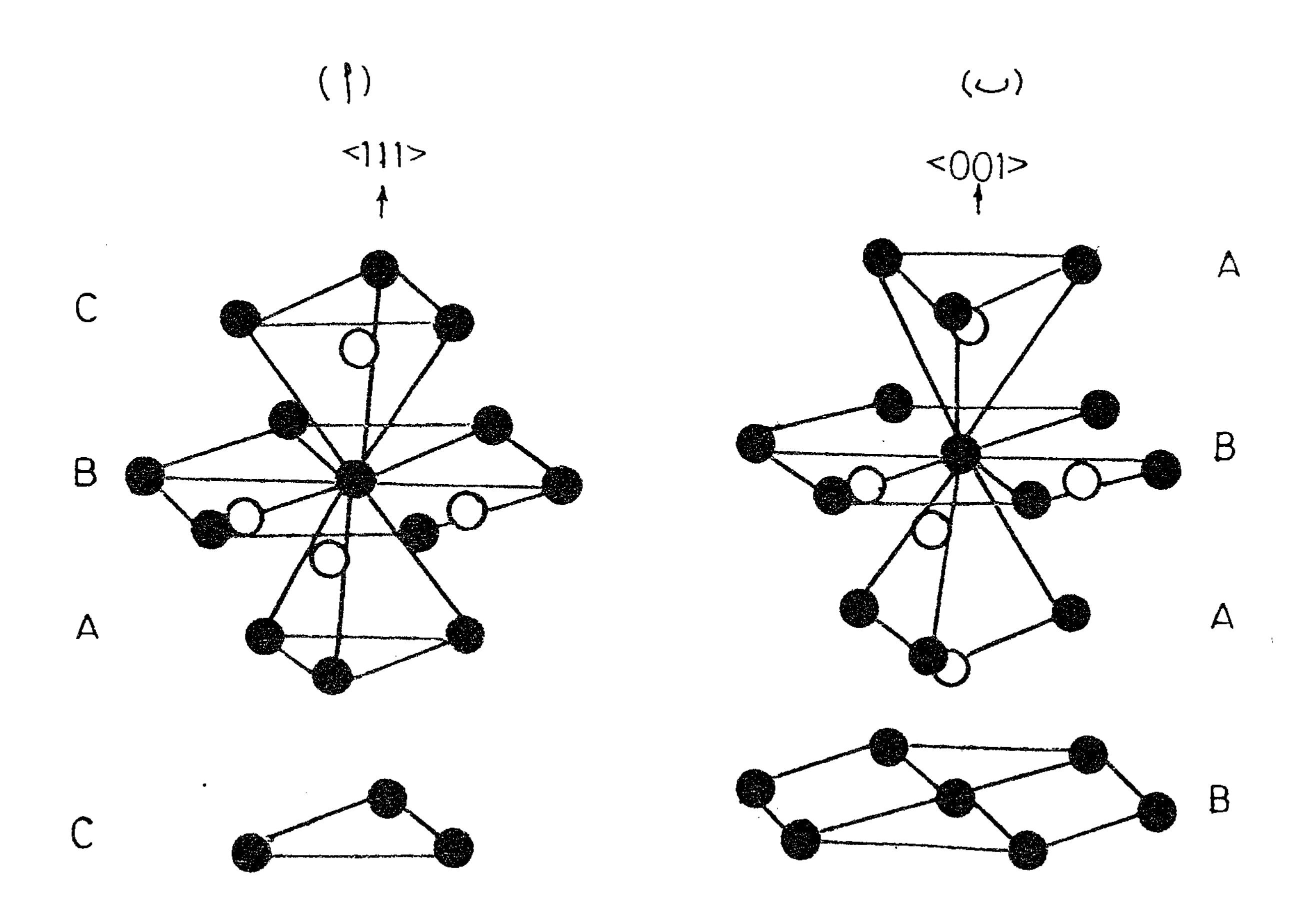
(٢-٢) بلورات الفسفورات من نوع كبريتيد الزنـــــــك :

توجد الشبكة البلورية لكبريتيد الزنك فى أحد شكلين بلوريين : (أ) الشكل التكعيبـــى والذى يعرف بالزنك بليند أو الاسفاليريت (Zinc blend, Sphalerite) وله ثابت شبكـــى (a) فى حدود ٤٣ و ٥ Å •

(ب) الشكل البلورى السداسى الاوجه والذى يعرف بالوارزيت (Wurtzite) وله ثوابـــت وحدة الخلية : a = ٣٫٨٤ Å ، c = ٦٫٢٨ Å •

وكلا التركيبين البلوريين لكبريتيد الزنك الموضحين فى الشكل (٢-١) مكونان من شبكتيـــن بلوريتين فرعيتين متماثلتين تماما من أيونات الزنك والكبريت • وكل شبكة بلورية منهما عبــــارة عن طبقات متلاصقة ومصفوفة حول محور الصف المشترك •

وقد تبين أمكانية وجود ثلاثة أنواع من الطبقات A ، B ، C فى هذا التركيب المتراص المتلاصق وهى جميعا متكافئة باستثناء وجود ازاحة للنقط المتناظرة والموجودة فى اتجـــاه عمودى على المحور المشترك للطبقات الثلاثة لمسافة مقدارها R فى اتجاه محور الـــــتراص



شكـل (٢ ـ ١)

الاشكال البلورية لكبريتيد الزنـــك

أ ـ زنك بلند تكعيبى الشكـــل

ب ـ وارتزايت سداسى الشكـــل

جـ ـ تمثل الدوائر المصمتة ذرات معدن الزنك بينما تمثل الدوائر المفرغة ذرات الكبريـــت.

(Stacking axis) كما نجد أنه فوق كل موضع لأيون الزنك يوجد موضع لايون الكبريت ولهذا تكون مستويات الزنك والكبريت طبقة مزدوجة (ABC) فى حالة الزنك بليند ، (AB) فى حالة الوارزيت.

وقد أعتبرت المحاليل الجامدة لكبريتيدات الزنك والكادميوم موادا فسفورية متغلورة ذات كفاءة أضائية عاليه نظرا لانه بتغيير نسب التركيزات فى هذه المخاليط الجامدة يمكننا أن نغير عددا من خواصها مثل (أ) فاصل الطاقة بين مستويات التكافوء والتوصيل بها (ب) التركيب البلورى (جـ) ثوابت الشبكة البلورية .

وقد أجريت حسابات عديدة لثوابت الشبكة البلورية لمخاليط كبريتيدات الزنك والكادميوم الجامدة ووجد أن هناك اختلافات كبيرة واضحة فى قيم الثوابت a ، c للشبكة البلورية وخاصة فى قيم الثابت (c) .

كما وجد أيضا أن المحاليل الجامدة لكبريتيدات الزنك والكادميوم تتواجد على المدى الكلى لتركيزات مكوناتها والذى يتراوح مابين (١٠٠٪ زكب : صفر ٪ كاد كب) الى (صفر ٪ زكب: ١٠٠٪ كاد كب) . كما تبين أن التركيب البلورى لهذه المحاليل الجامدة يأخذ الشكل التكعيبى فى البداية عندما يكون تركيز كبريتيد الزنك عاليا للغاية بينما يتحول التركيب الى النوع السداسى عندما يوجد كبريتيد الكادميوم بتركيزات عالية فى الشبكة البلورية وقد يكون التركيب البلورى فى بعض الحالات خليطا من التكعيبى والسداسى عندما يوجد الزنك والكادميوم فى المحلول الجامد بتركيزات متفاوتة .

وقد وجد أنه فى حالة رباعى السطوح المصمت تماما تأخذ النسبة $\frac{c}{a}$ قيمة مثالية تساوى ١٫٦٣٣ لكن تبين أيضا أن كبريتيدات الزنك والكادميوم تبتعد قليلا عن هذه النسبة المثالية حيث تأخذ النسبة $\frac{c}{a}$ فى الحالة الاولى القيمة ١٫٦٣٧٦ وفى الحالة الثانية القيمة

١٫٦٢٣٨ على التوالى • ولقد اعزى وجود هذه الاختلافات عن النسبة المثالية للطبيعة الايونية للروابط فى هذه المركبات والتى تتسبب عادة فى زيادة طاقة الشبكة البلورية •

ومن السهل تعيين التركيب البلورى والتعرف على الاطوار المجهولة وذلك بتحليل نموذج أو نمط الحيود الناتج من عينة عديدة البلورات (Polycrystalline sample) وذلك فى الحالات البسيطة التى لايكون التركيب فيها بالغ التعقيد • وتعتبر طريقة البلورة الوحيدة أكثر فاعلية لكنها أكثر تعقيدا من طريقة المساحيق عديدة الحبيبات • والطريقة المتبعة فى هذه الحالة أن نتعرف على خطوط الحيود التى نحصل عليها من مقياس الحيود وأن ننسب كل خط منها الى المستوى العاكس فى العينة الذى تسبب فى ظهوره • ولو اعتبرنا الشكل التكعيبى البسيط فاننا سوف نجد أن هذه التركيبات تتميز بوجود ذرات من نفس النوع عند كل نقطة شبكية • أى أن لها عناصر تكعيبية وفى الواقع سوف نأخذ هذه التركيبات كمثال فى الوقت الحالى لنبين كيف نتعرف على التركيب البلورى المجهول • وتكون هذه الاشكال اما مكعبات مركزية الوجه أو مكعبات مركزية الجسم (المكعب الماسى) • وفى جميع هذه الحالات فان تصنيف خطوط الحيود وفقا للمستويات التى أنتجتها هو فى الواقع بسيط ومباشر وبتطبيق معادلة مسافة الفاصل الشبكى الرئيسى فى حالة البلورة التكعيبية مع قانون براج فاننا نحصل على :

$$d^2 = \frac{d^2}{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

$$n^2\lambda^2 = 4\, d^2 \sin^2 \theta \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

$$\therefore \sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4\, a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

حيث a هو ثابت الشبكة البلورية وتأخذ l ، k ، h قيما صحيحة فى العادة •

وفى حالة الا شكال البلورية التكعيبية الشائعة ذات التماثلية العالية نجد أن الانعكاسات الناتجة من مستويات(h k 1)معينة تكون شدتها مساوية للصفر اذا كانت البلورة احادية الذرات نتيجة للتدخل الهدام للا شعة المستطارة الناتجة من نقاط مختلفة داخل وحدة الخلية • وكما نعلم أيضا فان الا شعة السينية هى موجات كهرومغناطيسية وعليه فيمكن لاى موجتين أن تتداخلا لتعطيا محصلة شدتها صفرا اذا كانت الموجتين مختلفتين فى الطور•

لهذا كله فاننا نجد بعض خطوط الحيود قد لاتظهر فى نماذج الحيود التى نحصل عليها عمليا كما نجد أنها فى حالة عدم ظهورها تختفى فى تتابع مميز وهذه الخاصية هى التى تمكننا من التعرف على التركيب البلورى • ولكى نتعرف على تركيب بلورى مجهول فاننا نتبع الخطوات الاتية :

(أ) يمكننا بالقياس المباشر الحصول على قيمة $\sin^2\theta$ لكل خط حيود موجود على نموذج الحيود الذى تم الحصول عليه عمليا •

(ب) ترتب بعد ذلك قيم $\sin^2\theta$ عموديا وبطريقة تصاعدية ابتداء بأصغر قيمة على أن تليها القيم الاخرى الاكبر •

ومن المعادلة (٣) الاخيرة نجد أن هذا الترتيب التصاعدى لقيم $\sin^2\theta$ هو نفس الترتيب التصاعدى لقيم $(h^2 + k^2 + 1^2)$ نظرا للتناسب المباشر بين المقدارين حيث أن $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ هى كمية ثابتة فى المعادلة •

(جـ) نقسم كل قيمة من قيم $\sin^2\theta$ الموجودة فى العمود السابق على أصغر قيمة به التى بدأنا بها الترتيب التصاعدى العمودى فنحصل بذلك على مصفوف من الاعداد العدد الاول به هو (1 00)•

وكقاعدة عامة يجب أن تعطى كل قيمة من قيم المقدار $(h^2 + k^2 + 1^2)$ خطا فى نموذج

الحيود الناتج ولكن كما ذكرنا سابقا فاننا قد نجد شدة بعض هذه الخطوط مساوية للصفر ولهذا فانها لاتظهر فى نموذج الحيود الموجود •

(٢ ـ ٣) الهدف من حلقة البحث الحالية :

تهدف حلقة البحث الحالية الى التعرف على التركيبات البلورية والفواصل الشبكية الرئيسية لبعض محاليل كبريتيدات الزنك والكادميوم الجامدة • وكذلك ترمى هذه الدراسة الى فحص تأثير تغيير نسبة تركيز الزنك الى الكادميوم فى الشبكة العائلة الرئيسية على التركيب البلورى لهذه المواد وثوابت وحدة خليتها •

وقد أكتسبت المواد التى تجرى عليها هذه الدراسة شهرة كبيرة وأهمية بالغة من التطبيقات الصناعية العديدة التى تدخل فيها • مثال ذلك الاضاءة الفلوريسية ، أنابيب أشعة المهبط المستخدمة فى الاوسيلسكوب والرادار والتليفزيون والمصابيح الكهروميضية • كذلك فى قياس الجرعات الاشعاعية فى مجالات الفيزياء الطبية والعلاج الاشعاعى •

" الفصـــل الثالـــــث "

المـــواد والقيـــاسات العمليـــــة

(٣ _ ١) المواد المستخدمة فى البحـــــث :

استخدم فى هذا البحث سبعة مواد متفلورة من كبريتيدات الزنك والكادميـــوم المنشطة بعنصر الفضة بتركيز ثابت مقداره ١٠ر٠٪ فى جميع العينات ، بينما أختلفت تدريجيـــا نسبة تركيز كبريتيد الزنك الى كبريتيد الكادميوم فى الشبكات البلورية لتغطى المدى من ـــــ (١٠٠ ٪ : صفر ٪) الى (صفر ٪ : ١٠٠ ٪) ، وجميع هذه التركيزات تمثل نسبا مئويـــة كتلية . وقد تم تحضير هذه المواد وتوريدها على شكل مساحيق بواسطة شركة ثورن البريطانيـــة للصناعات الكهربائية (Thorn Electrical Industries Ltd., England) .

ويوضح الجدول رقم (٣ _ ١) وصفا للمواد المستخدمة ونسب تركيزات مكوناتهـــا .

جدول (٣_١) : المواد المستخدمة فى البحث وتركيزات مكوناتهـــا

	Phosphor	% Zn	% Cd	% Ag	Flux used
(1)	(ZnS):Ag	100	0	0.01	NaCl
(2)	(ZnS:CdS):Ag	90	10	0.01	NaCl
(3)	(ZnS:CdS):Ag	75	25	0.01	NaCl
(4)	(ZnS:CdS):Ag	56	44	0.01	NaCl
(5)	(ZnS:CdS):Ag	46	54	0.01	NaCl
(6)	(ZnS:CdS):Ag	22	78	0.01	NaCl
(7)	(CdS:Ag)	0	100	0.01	NaCl

<table>
<tr><td>d</td><td>1a</td><td>1b</td><td>1c</td><td>1d</td><td colspan="3" rowspan="2">7</td><td colspan="3" rowspan="2">8</td></tr>
<tr><td>I/I1</td><td>2a</td><td>2b</td><td>2c</td><td>2d</td></tr>
<tr><td colspan="5">Rad. λ Filter
Dia. Cut off Coll.
I/I1 d corr. abs.?
Ref.
3</td><td>d Å</td><td>I/I1</td><td>hkl</td><td>d Å</td><td>I/I1</td><td>hkl</td></tr>
<tr><td colspan="5">Sys. S.G.
a0 b0 c0 A C
α β γ Z
Ref.
4</td><td rowspan="3"></td><td rowspan="3">9</td><td rowspan="3"></td><td rowspan="3"></td><td rowspan="3">9</td><td rowspan="3"></td></tr>
<tr><td colspan="5">εα nωβ εγ Sign
2V D mp Color
Ref.
5</td></tr>
<tr><td colspan="5">6</td></tr>
</table>

شكل (٣ ـ ١)

صورة عامة لتقسيمات فراغات البطاقة المرجعية للجمعية الامريكية لاختبار المواد

وقد تم تحضير هذه العينات باستخدام تفاعلات الحالة الجامدة عند درجات حـــرارة عالية وفي وجود الكلور كعامل منشط مساعد • وفي عملية التحضير ، يدخل أيون شائـــب الفضة في الشبكة البلورية ليكون مركزا للا ضائية بها (أى مستوى طاقة موضعى) حيث يحـل أيون الفضة الموجب أحادى التكافوء محل أيون الزنك أو الكادميوم الموجب ثنائى التكافـــوء ، ويتم تعويض الشحنة الموجبية المتبقية من عملية الاحلال بواسطة احلال أيون كلور سالـــب أحادى التكافوء محل أيون كبريت سالب ثنائى التكافوء •

وعندما تستثار هذه المواد بواسطة اشعاع مناسب مثل الا شعة السينية أو الا شعـــة فوق البنفسجيـــة ـ فان أيون الكبريت السالب ثنائى التكافوء (كب$^{-2}$) يصبح في حالـــة تمكنه من أن يتحرك بحرية خلال الشبكة البلورية • بمعنى أنه يرتفع الى مستوى التوصيـــل في البلورة • وتنتج الخاصية الفلوريسية في هذه المواد من العملية العكسية لعملية الاثارة •

(٣ـ٢) التحليل بواسطة الا شعة السينيـــة :
=====   =======================

أجريت القياسات الخاصة بنماذج الحيود السينى للمواد المستخدمةبواسطـــة مقياس الحيود السينى من نوع شيمادزو بالمعمل المركزى للخدمات بكلية العلوم جامعـــة المنوفيـــة بجمهورية مصر العربيـــة •

وأستخدم لهذا الغرض الا شعة السينية المرشحة بواسطة النيكل وطولها الموجى ١٫٥٤٢ Å وتم الحصول على نماذج الحيود في شكل علاقات بيانية بين شدة الشعاع المنعكس بعد حيوده كدالة لزاوية الحيـــود (2θ) •

يتركب مقياس شيمادزو للحيود السينى المستخدم وهو من طراز (XD-3) من :

(أ) المولد أو أنبوبة الا شعة السينيـــة •

(ب) مطياف الاشعة السينيـــــة •

(جـ) جهاز الكشف والتسجيـــــل •

وفى هذا الجهاز تنطلق الاشعة السينية المتولدة من الانبوبة لتسقط على العينــــة حيث تحدث ظاهرة الحيود وفقا لقانون براج المعروف والذى يربط العلاقة بين الطـــول الموجى للاشعة السينية المستخدمة والفاصل الشبكى الرئيسى لبلورة العينــــة •

ويتم تسجيل شدة الاشعة المنعكسة من المستويات المختلفة داخل البلورة بواسطـــة كاشف من نوع العداد الوميضى مباشرة وأوتوماتيكيا كدالة لزاوية الحيود (2θ) أى أننا نحصـل على نموذج أو نمط الحيود أوتوماتيكيا فى هذا الجهاز •

ووفقا لمعادلة براج للحيود السينى فان الفاصل الشبكى الرئيسى (d) بين المستويــات يرتبط بزاوية الحيود بواسطة العلاقة : $n\lambda = 2d\sin\theta$

حيث λ هى الطول الموجى للاشعة السينية المستخدمة وتساوى ١٫٥٤٢ Å ، n عـــدد صحيح يعرف برتبة الطيف • وقد حسبت قيم الفواصل الشبكية الرئيسية (d) لجميع خطــوط الحيود فى كل نموذج باستخدام هذه المعادلة ، كما تم حساب قيم معاملات ميللر للمستويـات البلورية المختلفة بالطرق التى سبق شرحها فى الفصلين الاول والثانى •

قورنت بعد ذلك نتائج الحيود التى تم الحصول عليها بالقيم المرجعية الموجودة فـــى بطاقات الجمعية الامريكية لاختبار المواد (ASTM Cards) بقصد التعرف على الشكل البلـورى للعينات المستخدمة وسنورد فيما بعد فى هذا الفصل وصفا تفصيليا لكيفية التعرف علــــى التركيب البلورى باستخدام هذه البطاقـــات •

أصبح فى الامكان بعد التعرف على الشكل البلورى للمادة أن تحسب قيم ثوابت الشبكـــة

البلورية لوحدة الخلية باستخدام المعادلة المناسبة للشكل البلورى الناتج • ففى حالة النظام البلورى التكعيبى قدرت قيم الثوابت من المعادلة الاتية والخاصة بهذا الشكل •

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

حيث d هو الفاصل الشبكى الرئيسى ، (h , k, l) هى معاملات ميللر ، هو ثابت الشبكة البلورية المراد حسابه •

وفى حالة النظام البلورى السداسى أستخدمت المعادلة الخاصة بهذا النظام لتقدير ثوابت الشبكة البلورية a ، c وهى :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk^2 + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad . . . . (2)$$

(٣ ـ ٣) البطاقات المرجعية للجمعية الامريكية لاختبار المواد وكيفية أستخدامها :

ظهرت أول مجموعة من هذه البطاقات (ASTM Cards) عام ١٩٤٢م وقد أحتوت على بيانات الحيود السينى لحوالى ١٣٠٠ مركب كنتيجة لجهد اللجنة المشتركة المشكلة من الجمعية الامريكية لاختبار المواد والجمعية الامريكية للحيود السينى والالكترونى •

ثم ظهرت بعد ذلك مجموعات أخرى من هذه البطاقات عامى ١٩٤٥م ، ١٩٥٠م وذلك بالتعاون مع المعهد البريطانى للفيزياء وقد شملت مجموعة البطاقات الاخيرة بيانات الحيود السينى لما يقرب من أربعة آلاف مركب كما تمت مراجعة بيانات البطاقات التى ظهرت قبل هذا التاريخ ويوضح شكل (٣ ـ ١) الصورة العامة لهذه البطاقات والفراغات المختلفة المقسمة على كل بطاقة والخاصة بأنواع معينة من البيانات وهى كالاتى :ـ

ـ الفراغات (la) ، (lb) ، (lc) مخصصة لقيم الفاصل الشبكى الرئيسى (d) لاقوى

١

ثلاثة خطوط حيود فى النموذج الخاص بالمركب•

- الفراغ (1d) خاص بأكبر قيمة للفاصل الشبكى الرئيسى •
- الفراغات (2a) ، (2d) ، (2c) ، (2d) مبين بها شدة الخطوط السابقة منسوبة الى شدة أقوى خط فيها والذى تؤخذ شدته عادة على أساس أنها تساوى ١٠٠
- الفراغ (3) وبه بيانات مختلفة خاصة بالشروط العملية المستخدمة عند قياس نموذج ــ الحيود الخاص بالمركب مثل الطول الموجى للاشعة السينية والمرشح المستخدم ••• الخ
- الفراغ (4) وبه البيانات الخاصة بالتركيب البلورى للمركب •
- الفراغ (5) وبه بعض بيانات الخواص الضوئيـــة للمركب•
- الفراغ (6) وبه بيانات خاصة بالرمز الكيميائى للمركب وطريقة معالجته الكيميائية ومصدره ودرجة غليانه ••••• الخ •
- الفراغ (7) وبه الرمز الكيميائى للمركب كذلك أسمه•
- الفراغ (8) مخصص للرمز الهيكلى لتركيب المواد العضوية أو باسم المركب ان كان أصلـه معدنيا ورمزه الكيميائى •
- الفراغ (9) وهو عبارة عن ثلاثة أعمدة الاول خاص بقيم الفاصل الشبكى الرئيسى (d) والثانى خاص بالشدة النسبية لخط الحيود المناظرة لكل قيمة من قيم الفاصل الشبكى الرئيسى على اعتبار ان شدة أقوى خط تساوى ١٠٠•

وقد خصص العمود الثالث لقيم معاملات ميللر المستوى الذى تسبب فى حيود الخـــط المعين• وترتب قيم الفاصل الشبكى الرئيسى فى العمود الخاص بها ترتيبا تنازليـــا •

ويوضح الشكلان (٣ ــ ٢) ، (٣ ــ ٣) بطاقتين من هذا النوع احداهمـــا

5-0566

d	3.12	1.91	1.63	3.123	β-ZnS
I/I_1	100	51	30	100	BETA ZINC SULFIDE (3C-TYPE) (SPHALERITE)

Rad. $CuK\alpha_1$ λ 1.5405 Filter Ni
Dia. Cut off Coll.
I/I_1 G. C. DIFFRACTOMETER d corr. abs.?
Ref. SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, VOL. II, 16 (1953)

Sys. CUBIC S.G. $T_D^2 - F\bar{4}3m$
a_0 5.4060 b_0 c_0 A C
α β γ Z 4
Ref. IBID.

εα nωβ εγ Sign
2V D_X 4.096 mp Color
Ref.

PREPARED AT 940°C BY RCA LAB.
SPECT. ANAL.: <0.1% CU; <0.01% B, FE, MG, SI; <0.001% AL, CA.
X-RAY PATTERN AT 26°C.

REPLACES 1-0792, 2-0564, 2-0565, 3-0524, 3-0570, 3-0579

d Å	I/I_1	hkl	d Å	I/I_1	hkl
3.123	100	111			
2.705	10	200			
1.912	51	220			
1.633	30	311			
1.561	2	222			
1.351	6	400			
1.240	9	331			
1.209	2	420			
1.1034	9	422			
1.0403	5	511			
0.9557	3	440			
.9138	5	531			
.8548	3	620			
.8244	2	533			

1959

شكل (٣ ـ ٢)

البطاقة المرجعيــة لكبريتيد الزنك تكعيبى الشكـــل

6-0314

d	3.16	3.58	3.36	3.583	CdS
I/I_1	100	75	59	75	Cadmium Sulfide (Greenockite)

Rad. Cu λ 1.5405 Filter
Dia. Cut off Coll.
I/I_1 d corr. abs.?
Ref. NBS Circular 539 Vol IV pp 15-16 (1955)

Sys. Hexagonal S.G. $C_{6v}^4 - P6_3mc$
a_0 4.136 b_0 c_0 6.713 A C
α β γ Z 2
Ref. Ibid.

εα nωβ εγ Sign
2V D 4.82 mp Color
Ref.

Sample from R.C.A. Spect. analysis: <0.01 % Al, B, Fe, Mg, Si; <0.001 % Ca, Cu.
X-ray pattern at 25°C.
The sample was heated at 400°C for 30 hours in S atmos. to eliminate cubic phase.

Replaces 1-0780, 1-0781, 2-0543, 2-0563

d Å	I/I_1	hkl	d Å	I/I_1	hkl
3.583	75	100	1.1249	8	302
3.357	59	002	1.0743	6	205
3.160	100	101	1.0540	1	214
2.450	25	102	1.0340	4	220
2.068	57	110	0.9934	4	310
1.898	42	103	.9881	5	222
1.791	17	200	.9842	6	116
1.761	45	112	.9827	5	311
1.731	18	201	.9720	2	304
1.679	4	004	.9533	9	215,312
1.581	7	202	.9265	2	107
1.520	2	104	.9081	7	313
1.398	15	203	.8956	1	400
1.3536	5	210	.8879	1	401
1.3271	11	211	.8804	3	224
1.3032	7	114	.8653	<1	402
1.2572	11	105	.8624	<1	216
1.2247	1	204	.8315	3	403
1.1940	8	300	.8166	4	306
1.1585	12	213	.8158	4	321

شكل (٣ ــ ٣)

البطاقة المرجعية لكبريتيد الكادميوم سداسى الشكـــل

خاصة بكبريتيد الزنك ذى التركيب البلورى التكعيبى والاخرى خاصة بكبريتيد الكادميوم وبللوراته من النوع السداسى •

ولتسهيل عمليات تصنيف وحفظ هذه البطاقات مرتبة فان كلا منها يحتوى على أرقام خاصة بها فى الركن العلوى الايسر منها ويوجد مع مجموعات هذه البطاقات فهرسان :

١) الاول : مرتب ترتيبا أبجديا ومقسم الى ثلاثة أجزاء هى :-

أ - فهرس عام بالمركبات الغير عضوية والعضوية •

ب - فهرس خاص بالمركبات العضوية •

جـ - فهرس خاص بالخامات المعدنية •

٢) الثانى : فهو خاص بالتصنيف العددى لجميع المركبات والخامات المعدنية •

وللتعرف على التركيب البلورى لمركب ما باستخدام هذه البطاقات فاننا نقيس عمليا أولا نموذج الحيود السينى لهذا المركب ثم من هذا النموذج نحسب قيمة الفاصل الشبكى الرئيسى (d) لكل خط والشدة النسبية له على أساس أن شدة أقوى خط تساوى ١٠٠ كذلك معاملات ميللر (h k l) للمستوى البلورى الذى تسبب فى حدوث هذا الخط •

ترتب هذه القيم فى أعمدة خاصة بها على أن يراعى أن يكون ترتيب قيم الفاصل الشبكى الرئيسى تنازليا بدءا بأكبر قيمة مناظرة لاقوى خط فى النموذج •

تقارن هذه القيم المحسوبة للفاصل الشبكى الرئيسى بمثيلاتها الموجودة على بطاقة التصنيف الخاصة بالمركب فاذا ما تطابقت القيم المحسوبة والقيم الموجودة قورنت القيم المحسوبة لكل من الشدة النسبية للخطوط ومعاملات ميللر بمثيلاتها الموجودة على بطاقة المركب بغرض التأكد من مطابقة جميع بيانات الحيود ، فاذا ثبت ذلك أمكن التعرف بسهولة على التركيب البلورى للمركب حيث يتم ذلك مباشرة بقراءته من البطاقة •

" " الفصل الرابــــــع " "

النتائــــج والمناقشـــــة

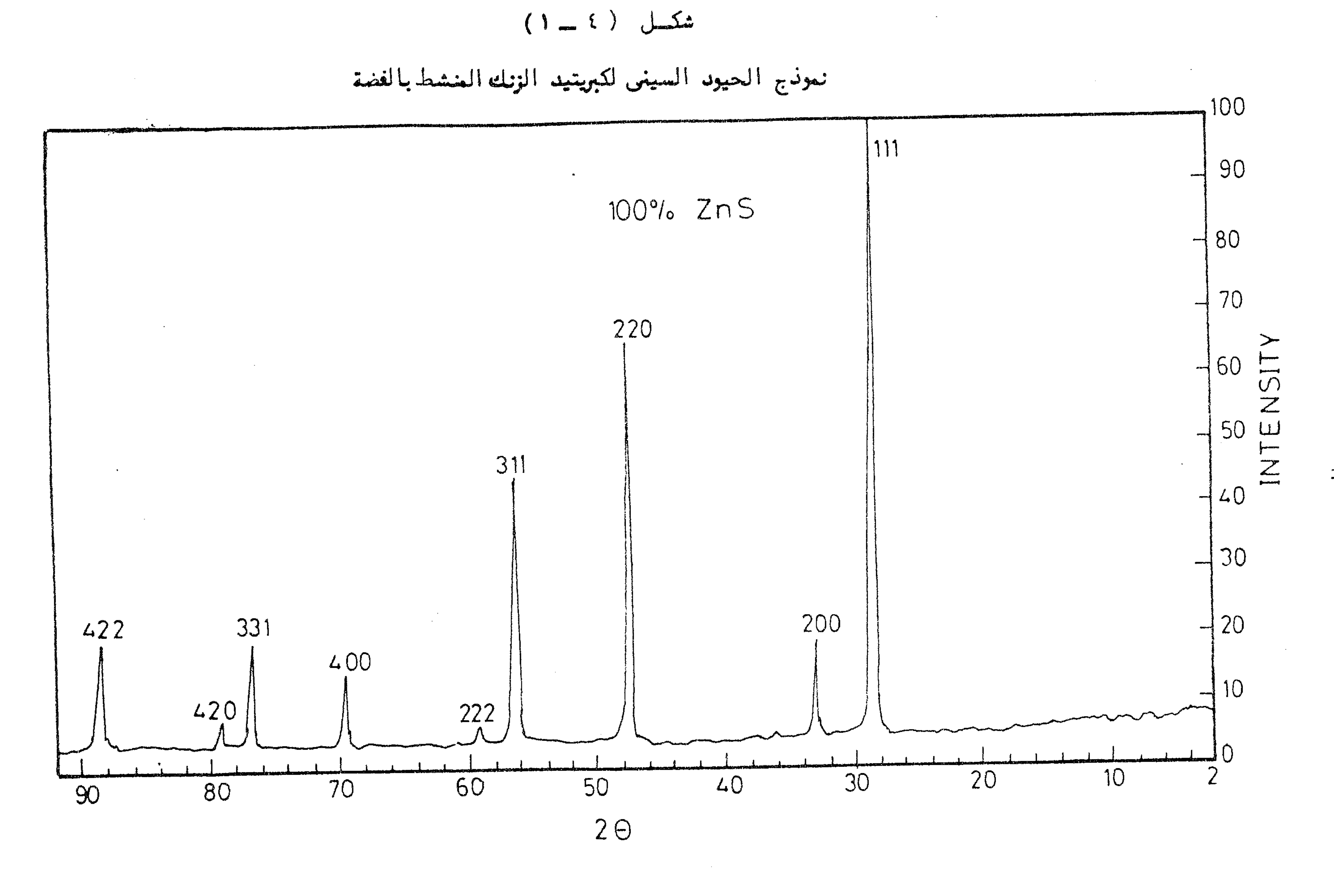
أمكن التعرف على التركيب البلورى للمواد المستخدمة من نماذج الحيود السيـــــنى باستخدام أشعة سينية طولها الموجى يساوى ١٫٥٤٢ Å • وتبين الاشكال من (٤ ـ١) الى ٤ ـ ٧) نماذج الحيود التى تم الحصول عليها عمليا لسبع محاليل جامدة من كبريتيهدات الزنك والكادميوم المنشطة بالفضة والتى تحتوى على تركيزات متزايدة لكبريتيد الكادميوم تبـــدأ من صفر ٪ الى أن تصل ١٠٠٪ •

وتمثل هذه النماذج العلاقة بين شدة الشعاع السينى المستطار من ظاهرة الحيـــود وزاوية الحيود (2Θ) وتظهر فى هذه الاشكال خطوط الحيود الرئيسية على شكل خطـــوط حادة مما يدل على درجة تبلور عالية(crystallinity) وهذه الملاحظة مهمة للغاية مـــن وجهة نظرالتطبيقات الصناعية لهذه المواد حيث أنه من المعروف أن المواد المتفلورة ـ لاتنبعث الاضائية منها بكفاءة عالية عند قذفها أو أثارتها بالجسيمات مشحونة أو الفوتونـــات ذات الطاقات العالية الا كانت على درجة عالية من التبلور •

وبتطبيق معادلة براج المعروفة على نماذج الحيود الناتجة تم حساب قيم الفواصـــل الشبكية الرئيسية لجميع الخطوط ، وبمقارنة النتائج بعد ذلك بالقيم المرجعية الموجـــودة فى بطاقات الجمعية الامريكية لاختبار المواد أمكن التعرف على الشكل البلورى للمواد السبـــع المستخدمة • ويبين الجدول رقم (٤ ـ ١) تفاصيل هذه التركيبات والثوابت البلوريـــة المتعلقة بها والتى تم حسابها بواسطة الطرق المختلفة التى سبق عرضها فى هذا البحث•

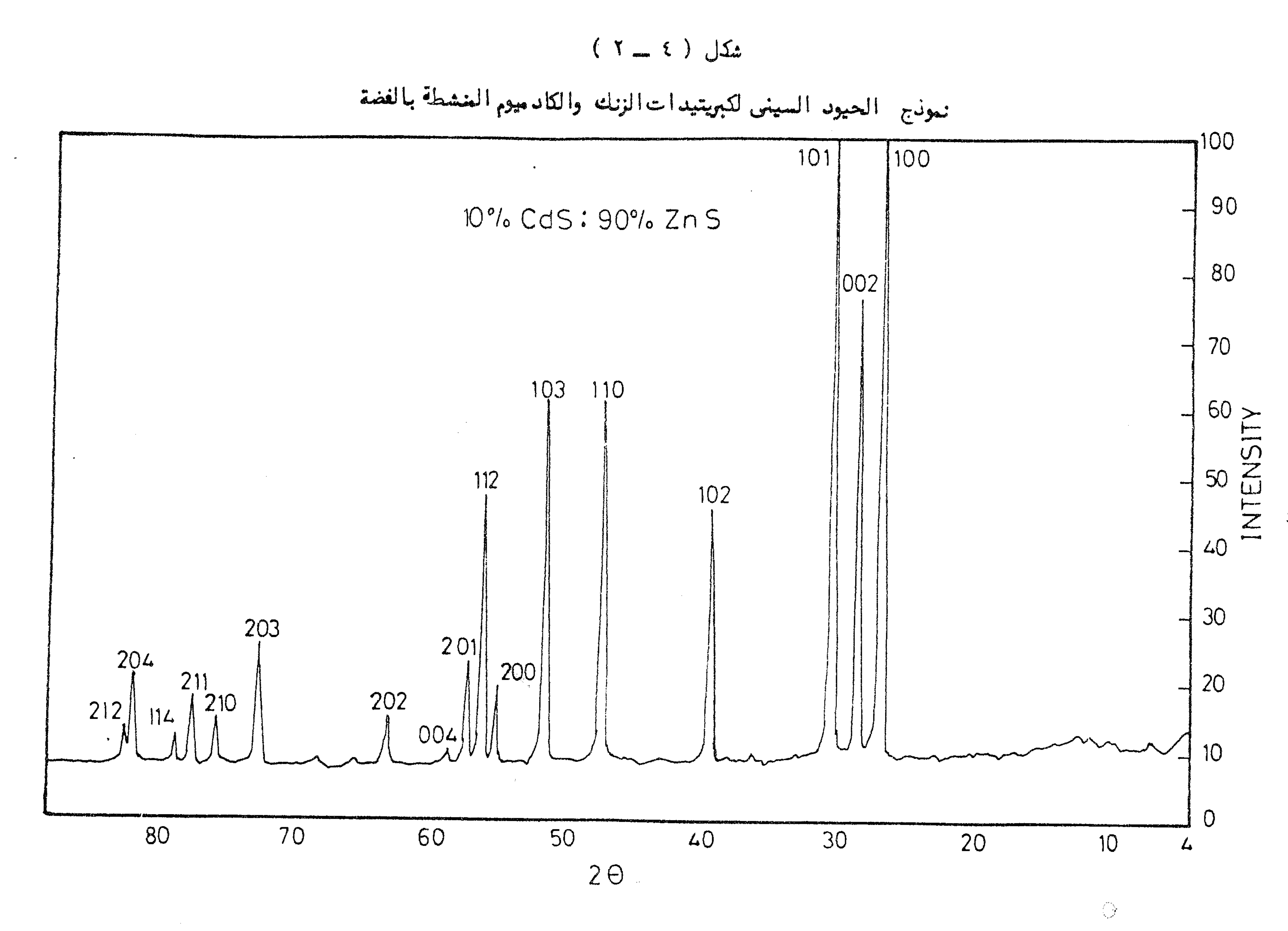
شكل (٤ ـ ١)

نموذج الحيود السينى لكبريتيد الزنك المنشط بالفضة



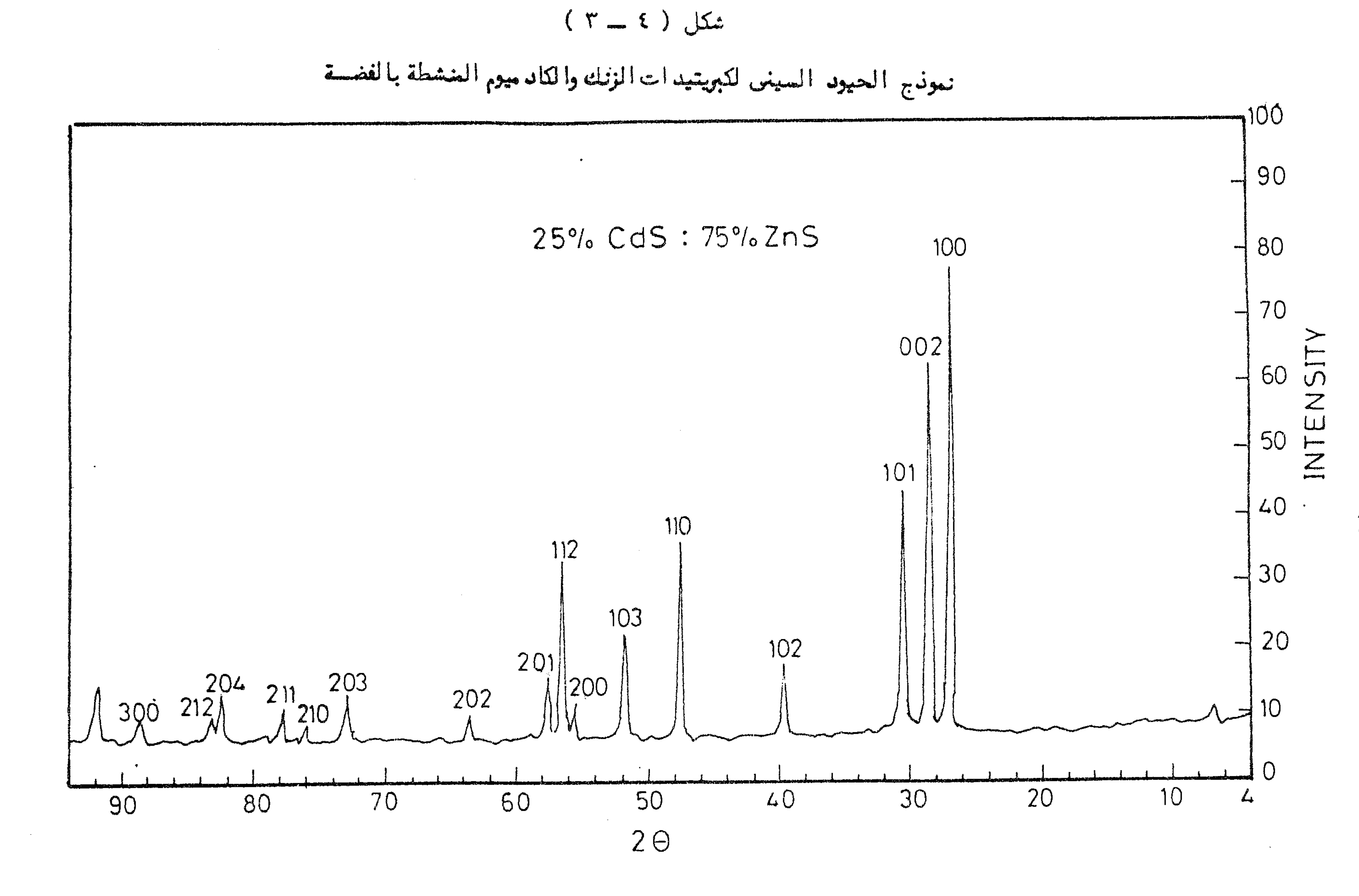
شكل (٤ ــ ٢)

نموذج الحيود السينى لكبريتيدات الزنك والكادميوم المنشطة بالفضة



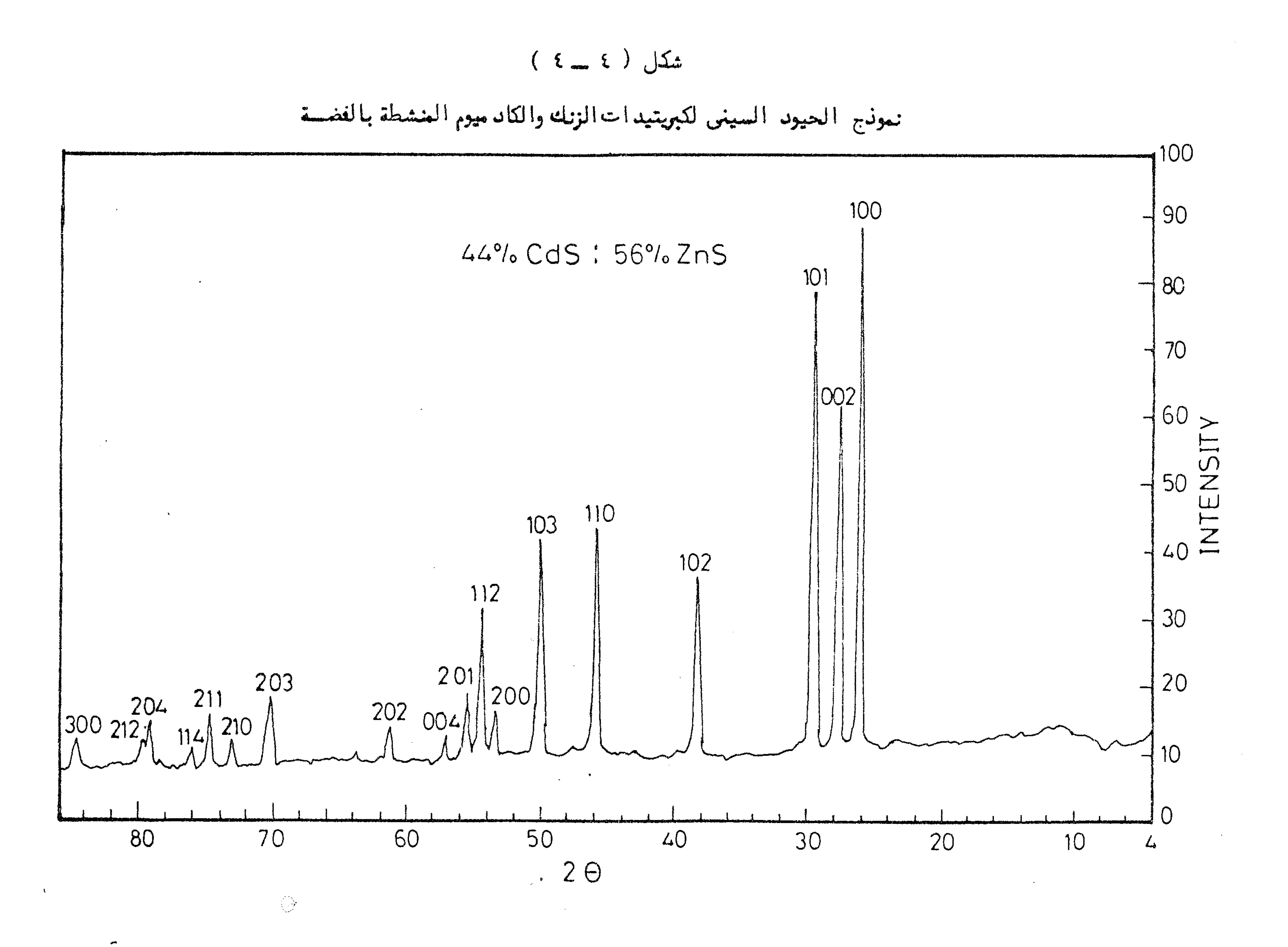
شكل (٤ ـــ ٣)

نموذج الحيود السينى لكبريتيدات الزنك والكادميوم المنشطة بالفضة



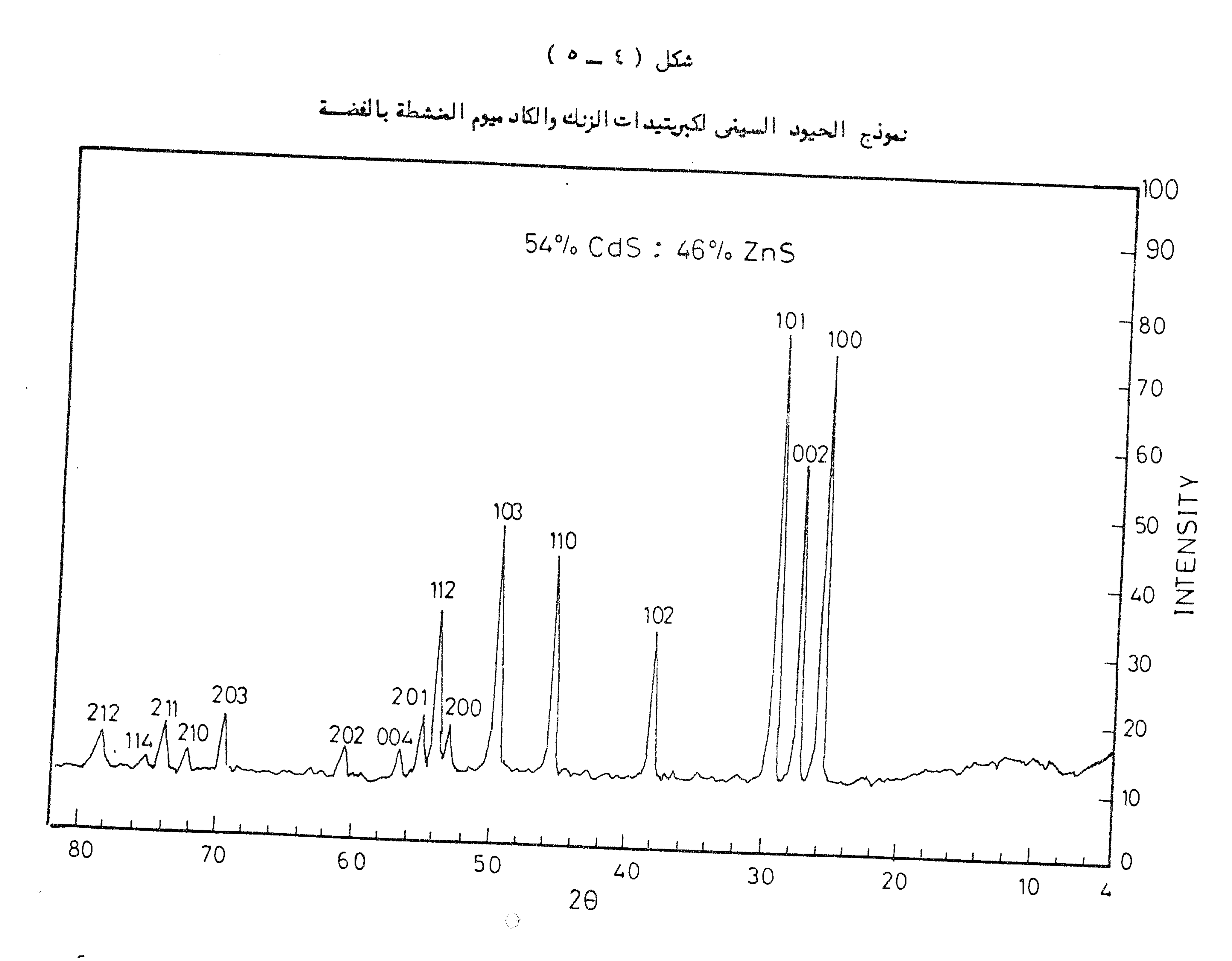
شكل (٤ ــ ٤)

نموذج الحيود السينى لكبريتيدات الزنك والكادميوم المنشطة بالفضة



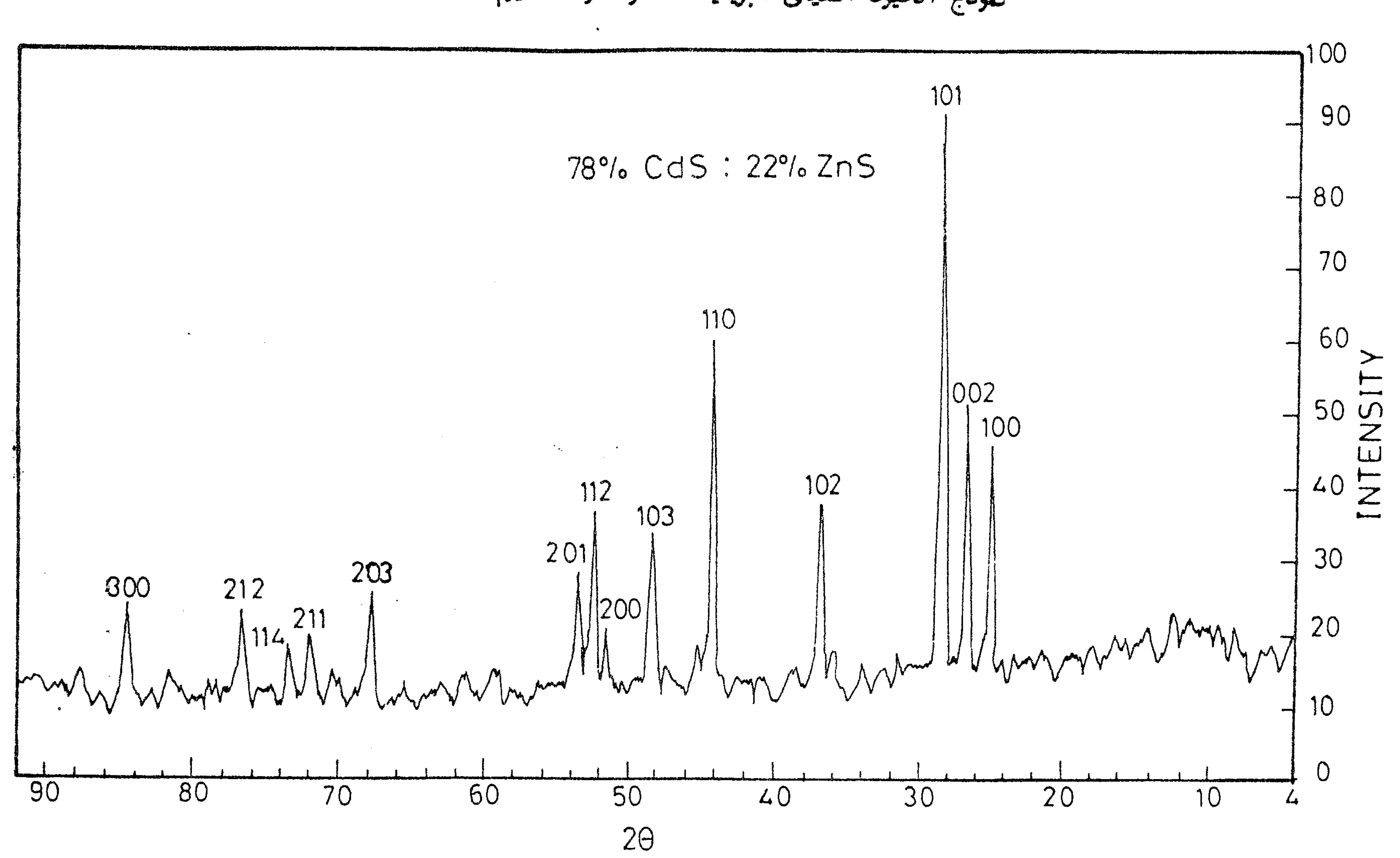
شكل (٤ ـــ ٥)

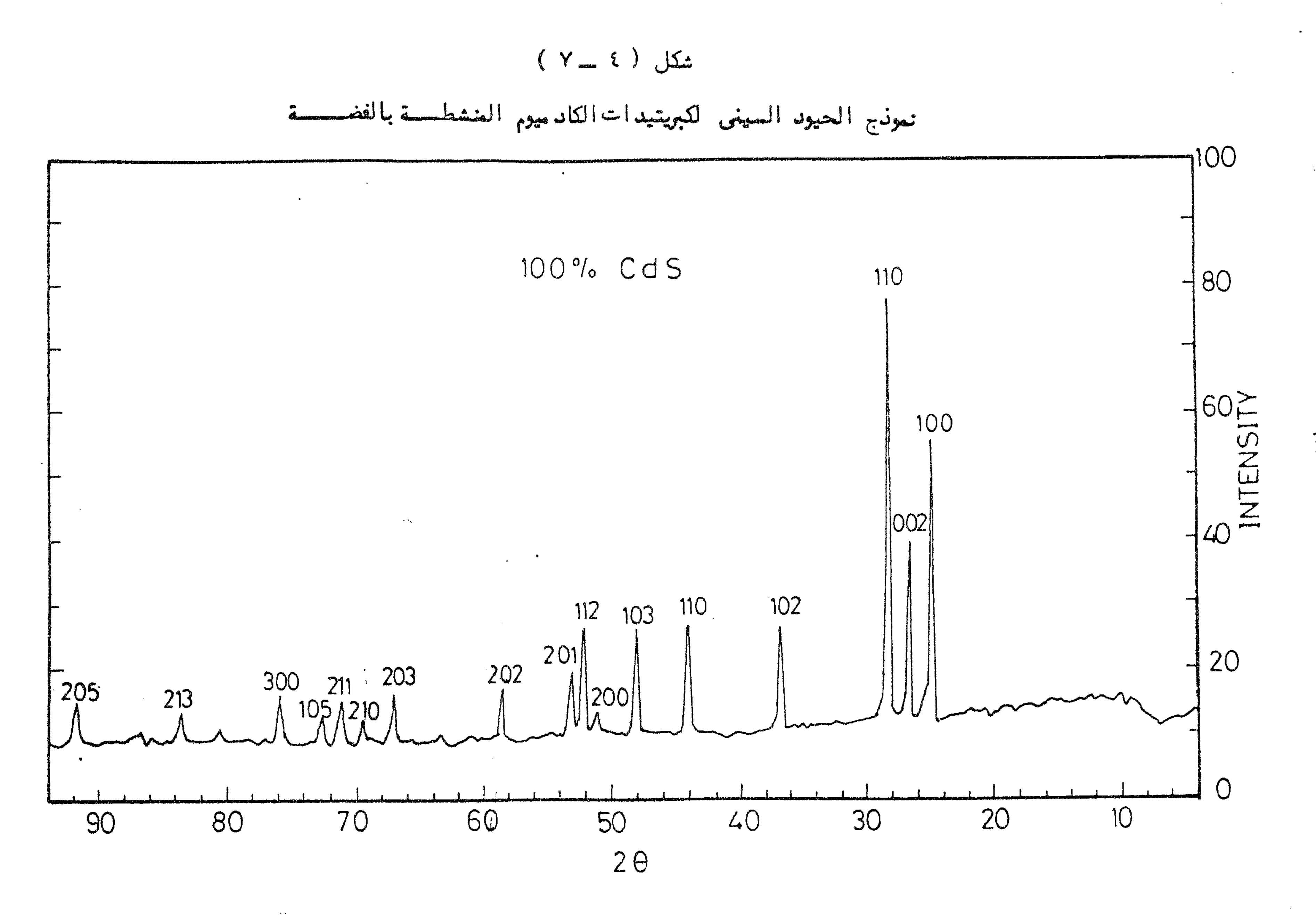
نموذج الحيود السينى لكبريتيدات الزنك والكادميوم المنشطة بالفضـة



شكل (٤ ــ ٦)

نموذج الحيود السينى لكبريتيدات الزنك والكادميوم المنشطة بالفضــة



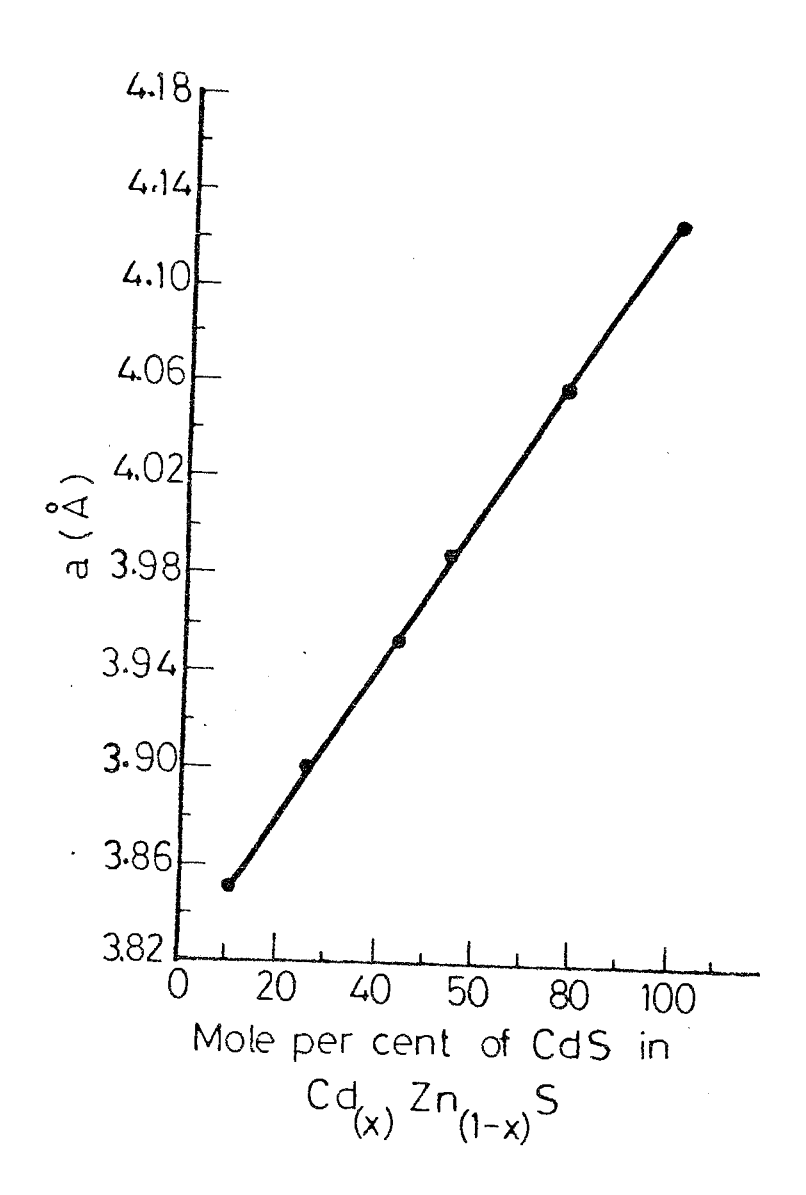


شكل (٤ ــ ٧)

نموذج الحيود السينى لكبريتيدات الكادميوم المنشطـــة بالفضـــة

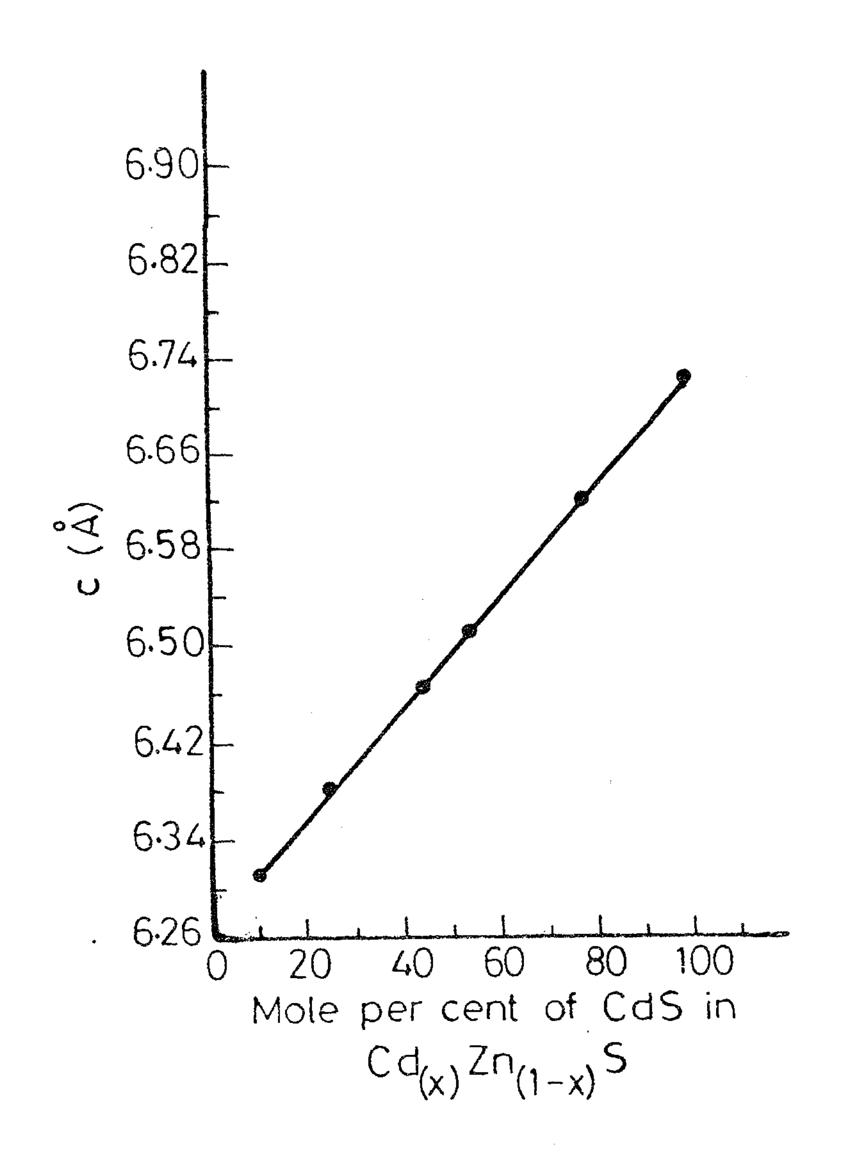
جدول رقم (٤ — ١) التركيبات البلورية التى أمكن العرف عليها للمواد المستخدمة والثوابت المرتبطة بهذه التركيبات

رقم المادة	تركيز زكب %	تركيز كدكب %	تركيز شائب الفضة %	التركيب البلورى للمادة	الثابت الشبكى لوحدة الخلية a (Å)	الثابت الشبكى لوحدة الخلية c (Å) d	النسبة بين $\frac{c}{a}$	المسافة (٣) (Å) بين أيون الفلز وأيون اللافلز	المسافة (٣) (Å) بين الايوانات المعدنية
١	١٠٠	صفر	٠ر٠١	تكعيبى	٥ر٤٠٨	—	—	٢ر٣٤٢	٣ر٨٢٤
٢	٩٠	١٠	٠ر٠١	سداسى	٣ر٨٥٠	٦ر٣٠٦	١ر٦٣٨	٢ر٣٦٥	٣ر٨٥٧
٣	٧٥	٢٥	٠ر٠١	"	٣ر٩٠٠	٦ر٣٨٠	١ر٦٣٠٦	٢ر٣٩٣	٣ر٩٠٤
٤	٥٦	٤٤	٠ر٠١	"	٣ر٠٩٥٥	٦ر٤٦٠	١ر٦٣٣	٢ر٤٢٣	٣ر٩٥٦
٥	٤٦	٥٤	٠ر٠١	"	٣ر٩٨٨	٦ر٥١٠	١ر٦٣٢	٢ر٤٤١	٣ر٩٨٧
٦	٢٢	٧٨	٠ر٠١	"	٤ر٠٦٠	٦ر٥٢٠	١ر٦٣٠	٢ر٤٨٣	٤ر٠٥٦
٧	صفر	١٠٠	٠ر٠١	"	٤ر١٣٠	٦ر٧٢٠	١ر٦٢٧	٢ر٥٢	٤ر١٢٠



شكل (٤ ــ ٨)

العلاقة بين ثابت الشبكة البلورية (a) وتركيز كبريتيد الكادميوم فى المواد المستخدمة



شكل (٤ ـ ٩)

العلاقة بين ثابت الشبكة البلورية (c) وتركيز كبريتيد الكادميوم فى المواد المستخدمة

وقد أظهر التحليل السينى أن بلورات مادة كبريتيد الزنك المنشط بشائب الفضة والتى تحتوى شبكتها البلورية على أيه تركيزات من كبريتيد الكادميوم من النوع التكعيبى •

عندما قدرت قيمة الثابت الشبكى (a) لوحدة خلية هذا النظام تبين أنها تساوى ٥٫٤٠٨ Å • وفى مثل هذا التركيب التكعيبى نجد أن كل ذرة من نوع معين تحاط بأربع ذرات من النوع الاخير فى شكل هندسى من نوع رباعى السطوح كما سبق وذكرنا فى الفصل الثانى •

وتبعد كل ذرة زنك عن ذرات الكبريت الاربعة الاقرب تجاورا لها بمسافة (r) تساوى ($\frac{1}{4}\sqrt{3}.a$) أى ٢٫٣٤٢ Å • وهى تمثل المسافة بين ذرات الزنك وذرة الكبريت فى هذا التركيب التكعيبى • تأتى بعد ذلك مجموعة مكونة من أثنى عشرة ذرة من نفس النوع (الزنك) تلى المجموعة السابقة فى تجاورها القريب من ذرة الزنك الاصلية وتبعد عنها بمسافة (r) تساوى ($\frac{1}{2}\sqrt{2}.a$) أى (٣٫٨٢٤ Å) ، وهى تمثل المسافة بين ذرتين من الزنك • ستة من هذه الذرات موزعة على أركان مستوى سداسى الاوجه وفى نفس مستوى ذرة الزنك الاصلية بينما تشكل الذرات الستة الباقية منشورا بلوريا مضادا ثلاثى الاوجه به ثلاث ذرات فوق مستوى سداسى الاوجه السابق ، بينما تقع الذرات الثلاثة الاخرى تحت مستوى السداسى الاوجه •

وعندما يدخل كبريتيد الكادميوم فى الشبكة البلورية الرئيسية لكبريتيد الزنك ولو بتركيزات ضئيلة فاننا نحصل على شكل بللورى من النوع السداسى • ويظل هذا التركيب البلورى — السداسى ثابتا دون تغيير حتى بعد أن تصل نسبة تركيز كريتيد الكادميوم فى المادة الى ١٠٠ ٪ • وفى هذا التركيب السداسى يوجد لدينا جزيئان فى وحدة الخلية أى ذرتان معدنيتان عند (0 ، 0 ، 0) ، (1/2 ، 2/3 ، 1/3) كذلك ذرتان من الكبريت عند (u ، 0 ، 0) و ($\frac{1}{2}$ + u) ، $\frac{2}{3}$ ، $\frac{1}{3}$) حيث u تساوى تقريبا (3/8) •

وفى هذا النوع من التركيب البلورى نجد أن كل ذرة معدن ترتبط مع أربعة ذرات من الكبريت تقع تقريبا عند أركان شكل رباعى الاوجه : واحد منها على مسافة (r) تساوى (uc) والثلاثة الباقية على مسافات تساوى كلا منها $\left[1/3\ a + c\ (u-\frac{1}{2})^{2}\right]^{\frac{1}{2}}$ يلى ذلك المجموعة المكونة من أثنى عشرة ذرة ستة منها عند أركان السداسى الاوجه فى نفس مستوى الذرة الاصلية وعلى مسافة تساوى الثابت الشبكى (a) لوحدة الخلية بينما تقع الست ذرات المتبقية على أركان منشور ثلاثى الاوجه وعلى مسافات تساوى $(1/3\ a^{2}+1/4\ c^{2})^{\frac{1}{2}}$ • وقد قدرت قيم كل المسافات الفاصلة اما بين ذرتى المعدن والكبريت ، أو بين ذرتين من المعدن وأدرجت كل هذه القيم فى الجدول رقم (٤ ـ ١) السابق) •

وبفحص نماذج الحيود التى حصلنا عليها كذلك النتائج التى أمكن باستخلاصها من هذه النماذج والموضحة فى الجداول من (٤ ـ ٢) الى (٤ ـ ٨) أمكن استخلاص الحقائق التالية والتى تختص أساسا بالعوامل التى تؤثر على التركيب البلورى للمواد المستخدمة فى البحث :ـ

١) لوحظ أن قيمة الفاصل الشبكى الرئيسى (d) لخطوط الحيود والمحسوبة من نماذج الحيود العملية تزداد بزيادة كبريتيد الكادميوم فى الشبكة البلورية وقد تم تصنيف خطوط الحيود باستخدام قيم تقريبية للثوابت الشبكية a ، c ثم قربت هذه القيم لكى تطابق القيم المحسوبة للكمية ($1/d^{2}$) مثيلاتها الموجودة فى بطاقات الجمعية الامريكية لاختبار المواد •

٢) وجد أن كلا من الثابت الشبكى لوحدة الخلية a ،c يتزايد فى القيمة خطيا وبانتظام مع زيادة نسبة تركيز كبريتيد الكادميوم فى العينة • وهذا واضح تماما فى القيم المحسوبة فى الجدول (٤ ـ ١) • وعند تمثيل التغير الناشىء فى قيم الثابتين a ، c بتغير تركيز كبريتيد الكادميوم بيانيا حصلنا على العلاقات الموضحة فى الشكلين (٤ ـ ٨) ، (٤ ـ ٩)

جدول رقم (٤ـ٢) : بيانات تحليلية لنموذج الحيود السينى المبين فى شكل (٤ـ١)

d (A°) observed	h k l	I/I_o
3.1249	1 1 1	100
2.7040	2 0 0	20
1.9110	2 2 0	66
1.6326	3 1 1	43
1.5632	2 2 2	6
1.3523	4 0 0	14
1.2409	3 3 1	17
1.2097	4 2 0	6
1.1044	4 2 2	20

(100 % ZnS)

Cubic System

جدول رقم (٤ـ٣) : بيانات تحليلية لنموذج الحيـــود السينى المبين فى شكل (٤ـ٢)

d(Å) observed	h k l	I/I_o
3.3240	1 0 0	92
3.1400	0 0 2	76
2.9400	1 0 1	100
2.2850	1 0 2	43
1.9220	1 1 0	60
1.7760	1 0 3	59
1.6630	2 0 0	14
1.6420	1 1 2	44
1.6120	2 0 1	16
1.5730	0 0 4	6
1.4720	2 0 2	11
1.3060	2 0 3	21
1.2600	2 1 0	9
1.2350	2 1 1	12
1.2190	1 1 4	7
1.1780	2 0 4	15
1.1696	2 1 2	9

(90 % ZnS : 10 % CdS)

Hexagonal System

جدول رقم (٤ـ٤) : بيانات تحليلية لنموذج الحيـــود السينى المبين فى شكل (٤ـ٣)

d (Å) observed	h k l	I/I_o
3.3857	1 0 0	90
3.1839	0 0 2	63
2.9857	1 0 1	100
2.3132	1 0 2	48
1.9513	1 1 0	68
1.7990	1 0 3	62
1.6879	2 0 0	15
1.6625	1 1 2	46
1.6247	2 0 1	26
1.4890	2 0 2	12
1.3200	2 0 3	22
1.2740	2 1 0	9
1.2483	2 1 1	13
1.1909	2 1 2	18
1.1358	3 0 0	14

(75% ZnS : 25% CdS)

Hexagonal System

جدول رقم (٤ـ٥) : بيانات تحليلية لنموذج الحيود السينى المبين فى شكل (٤ـ٤)

d (Å) observed	h k l	I/I_o
3.424	1 0 0	100
3.229	0 0 2	67
3.025	1 0 1	87
2.345	1 0 2	37
1.979	1 1 0	46
1.823	1 0 3	44
1.716	2 0 0	13
1.685	1 1 2	31
1.657	2 0 1	15
1.614	0 0 4	9
1.513	2 0 2	9
1.341	2 0 3	25
1.298	2 1 0	8
1.271	2 1 1	10
1.251	1 1 4	7
1.210	2 1 2	10
1.143	3 0 0	8

(56 % ZnS : 44% CdS)

Hexagonal System

جدول رقم (٤ـ٦) : بيانات تحليلية لنموذج الحيـــود السينى المبين فى شكل رقم (٤ـ٥)

d (Å) observed	h k l	I/I_o
3.450	1 0 0	69
3.241	0 0 2	73
3.046	1 0 1	100
2.360	1 0 2	38
1.994	1 1 0	53
1.836	1 0 3	59
1.726	2 0 0	17
1.700	1 1 2	41
1.667	2 0 1	18
1.623	0 0 4	11
1.527	2 0 2	12
1.350	2 0 3	16
1.307	211 0	11
1.283	2 1 1	16
1.217	2 1 2	13

(46% ZnS : 54% CdS)

Hexagonal System

جدول رقم (٤ـ٧) : بيانات تحليلية لنموذج الحيـــود السينى المبين فى شكل (٤ ـ٦)

d (Å) observed	h k l	I/I_o
3.5530	1 0 0	44
3.3310	0 0 2	51
3.1400	1 0 1	100
2.4050	1 0 2	34
2.0470	1 1 0	62
1.8790	1 033	29
1.7700	2 0 0	13
1.7420	1 1 2	33
1.7110	2 0 1	23
1.3830	2 0 3	20
1.3100	2 1 1	12
1.2890	1 1 4	9
1.2440	2 1 2	17
1.1460	3 0 0	18

(22% ZnS : 78% CdS)

Hexagonal System

جدول رقم (٤ــ٨) : بيانات تحليلية لنموذج الحيــــود السينى المبين فى شكل (٤ــ٧)

d (Å) observed	h k l	I/I_o
3.5728	1 0 0	69
3.3482	0 0 2	48
3.1508	1 0 1	100
2.4441	1 0 2	30
2.0562	1 1 0	30
1.8937	1 0 3	29
1.8092	2 0 0	12
1.7571	1 1 2	29
1.7262	2 0 1	20
1.5764	2 0 2	16
1.3955	2 0 3	14
1.3513	2 1 0	10
1.3241	2 1 1	14
1.2525	1 0 5	16
1.1921	3 0 0	9
1.1567	2 1 3	10
1.0735	2 0 5	11

(22% ZnS : 78 CdS)

Hexagonal System